Ueber die Kolbesche Reaktion bei der Elektrolyse der Salze einbasischer Fettsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Eduard Krummenacher

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. & A. Fürst
1918

Ueber die Kolbesche Reaktion bei der Elektrolyse der Salze einbasischer Fettsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Eduard Krummenacher

aus Basel

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei E. & A. Fürst
1918

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 2. Nov. 1917.

Fr. Fichter.
i. v. Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Über die Kolbesche Reaktion

bei der

Elektrolyse der Salze einbasischer Fettsäuren.

I. Einleitung.

Die Elektrizität, die gegenwärtig auf den verschiedensten Gebieten im Dienste der Menschheit steht, wird immer mehr ein wichtiges Hilfsmittel des wissenschaftlichen Chemikers und der chemischen Technik. Werner von Siemens, der Begründer der Elektrotechnik, hat schon vor 40 Jahren vorausgesagt, dass sich die Elektrizität im Reiche der Chemie die allergrössten Erfolge erringen würde.

Vergleicht man aber die Entwicklung der Chemie und der Elektrotechnik mit derjenigen der Elektrochemie, so gewinnt man den Eindruck, dass sich diese Prophezeiung verhältnismässig spät zu erfüllen begann. Man bekommt dabei, einerseits ein Bild von dem weit in die Zukunft schauenden Blick des genialen Erfinders und andererseits, von den grossen Schwierigkeiten, die durch rastlose Arbeit zu überwinden waren und noch zu überwinden sein werden.

Die grössten Erfolge hat bis jetzt die Elektrochemie der anorganischen Verbindungen zu verzeichnen. Die vielen, seit der Erfindung der galvanischen Elemente gemachten Beobachtungen über die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes, wurden erst durch die grundlegenden Theorien von van't Hoff (1885) und Svante Arrhenius (1887) dem Verständnis näher gebracht. An Hand dieser theoretischen Anschauungen und den daraus gewonnenen neuen Gesichtspunkten erfuhr die Elektrochemie eine gewaltige und fruchtbare Entwicklung. Die allseitige Beherrschung der elektrochemischen Vorgänge und der sie begleitenden Nebenerscheinungen, bis in die kleinsten Einzelheiten, erlaubte es, die Elektrizität in den Dienst der chemischen Technik zu zwingen.

In der organischen Chemie sind es die elektrolytischen Reduktionsprozesse, die bereits mit grossem Erfolg bearbeitet worden sind und in der Technik ausgedehnte Anwendung finden. Durch

die Verwendung einer Energie an Stelle von chemischen Reagentien zur Erzielung des gewünschten Effektes, wird die Fabrikation chemischer Produkte bedeutend vereinfacht, weil der gesuchte Stoff nicht durch das Reduktionsmittel und die daraus entstandenen Substanzen verunreinigt ist.

Das Gebiet der elektrochemischen Oxydation organischer Verbindungen ist noch immer im Entwicklungsstadium. Die Vorgänge an der Anode sind oft von sehr verwickelter und teilweise noch unaufgeklärter Natur. Gerade diese Kompliziertheit dürfte die Geduld und Ausdauer vieler Forscher erschüttert haben, wodurch das langsame Fortschreiten der Erkenntnis auf diesem Gebiete erklärt werden kann.

Die Technik besitzt zwar ebenfalls elektrochemische Oxydationsmethoden; aber sie beruhen alle auf dem Regenerationsverfahren und zählen zu den rein chemischen Oxydationsprozessen. Die Mehrzahl der organischen Stoffe liefern an der Anode, bei schlechter Stromausbeute, ein fast unentwirrbares Gemisch von Produkten.

Das Verhalten der Karbonsäuren an der Anode bildet ein besonderes Kapitel in der Elektrochemie organischer Verbindungen. Die Literatur über diesen Gegenstand ist ziemlich umfangreich; die wichtigsten Arbeiten sind im Folgenden chronologisch geordnet, angeführt.

II. Historischer Teil.

Im Jahre 1847 machte H. Kolbe[1]) die Beobachtung, dass sich bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von isovaleransaurem Kalium Gas entwickelt, das Wasserstoff, Kohlendioxyd und einen neuen Kohlenwasserstoff enthält. Im Verlaufe seiner Untersuchungen erkannte er in dem neuen Kohlenwasserstoff ein Oktan, das Diisobutyl[2]). Ausserdem fand er noch in kleinen Mengen Butylen und Valeriansäurebutylester. Der Wasserstoff trat am negativen Pol auf, während sich die andern Produkte am positiven Pol bildeten.

Kolbe betrachtete die entstandenen Stoffe als Oxydationsprodukte der Säure und den elektrolytischen Sauerstoff als eines der kräftigsten Oxydationsmittel. Er hatte schon vorher gezeigt, dass die, gegen die energischsten chemischen Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Königswasser, beständige Trichlormethylsulfosäure am positiven Pol vollständig zerstört wird[3]).

Die homologen Säuren lieferten ihm homologe organische Produkte; z.B. die Essigsäure, die später, weil leicht zu beschaffen, von den meisten Autoren bearbeitet wurde, als hauptsächlichste Produkte Kohlendioxyd und Aethan, neben etwas Essigsäuremethylester.

J. S. Brazier und G. Gossleth[4]) untersuchten 1850 die nächst höheren Glieder der homologen Reihe, die Capron- und Heptyl-Säure. Die Elektrolysen verliefen in der, aus Analogie zu erwartenden Richtung. Capronsaures Kalium lieferte Dekan und Spuren Capronsäureamylester, heptylsaures Kalium Dodekan, neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

---

[1]) Lieb. Ann. **64**. 339 (1847).
[2]) Lieb. Ann. **69**. 257 (1849); Quart. Journ. Chem. Soc. **2**. 157. (1849).
[3]) Lieb. Ann. **64**. 236 (1847); Phil. Mag. 1847. p. 334.
[4]) Lieb. Ann. **75**. 265 (1850).

Capronsaures Kalium wurde auch von Wurtz[1]) 1855 mit denselben Resultaten der Elektrolyse unterworfen.

Im gleichen Jahre gewann derselbe Autor[2]) durch Elektrolyse eines Gemisches von 2 verschiedenen fettsauren Salzen Kohlenwasserstoffe, die durch Vereinigung der beiden Radikale entstanden waren.

Im Jahre 1856 zeigten H. Kolbe und F. Guthrie[3]) am Kaliumäthylsulfat v. d. Formel KO SO_2 O C_2H_5, dass die Estergruppe bei der Elektrolyse intakt bleibt, wenn amalgamierte Zinkanoden verwendet werden.

Brester[4]) (1859) fand unter besonderen Versuchsbedingungen bei der Elektrolyse des valeriansauren Kaliums Kohlendioxyd, Butylen und Sauerstoff im Anodengas.

Bei der Elektrolyse des bernsteinsauren Natriums erhielt H. Kolbe[5]) (1860) am positiven Pol neben Kohlendioxyd und Sauerstoff Methyloxyd (CH_3 O CH_3), was später als unrichtig erkannt wurde.

Milchsaures Kalium zerfällt an der Anode in Acetaldehyd und Kohlendioxyd, wie durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel.

1864 prüft A. Kekulé[6]) die elektrolytische Oxydierbarkeit der freien Bernsteinsäure. Sie ist schwer oxydierbar. Im Anodengas traten neben Sauerstoff Kohlendioxyd, Aethylen und Kohlenoxyd auf. Während beim neutralen Salz die Produkte dieselben blieben, rückte bei alkalischem Elektrolyten die Kohlenoxydentwicklung in den Vordergrund.

Die Natriumsalze der Fumar- und Maleïnsäure wurden ebenfalls untersucht; beide ergaben Acetylen und Kohlendioxyd.

Brester[7]) (1866) studiert die gesättigte Lösung der freien Oxalsäure. Sie wird vollständig verbrannt zu Wasser und Kohlensäure.

E. Bourgoin[8]) entwickelt im Jahre 1867 folgende Theorie über die Elektrolyse der Carbonsäuren. Der primäre Vorgang ist

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **44**. 291 (1855).
[2]) Jahresbericht (1855). 575.
[3]) Lieb. Ann. **99**. 65 (1856).
[4]) Jahresber. f. Chem. 1859. 86.
[5]) Lieb. Ann. **113**. 244 (1860).
[6]) Lieb. Ann. **131**. 84 (1864).
[7]) Jahresbericht f. Chemie 1866. 87.
[8]) Compt. Rend. **65**. 892 u. 998 (1867); Jahresber. f. Chem. **20**. (1867) 381.

die Trennung der Salze durch den Strom in Metall und Säurerest. Das Metall wandert an die Kathode und reagiert dort mit dem Lösungswasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Metallhydroxyd. Der Säurerest gelangt an die Anode und zerfällt dort in Säureanhydrid und Sauerstoff, welcher entweder entweichen oder sekundär oxydierend wirken kann.

Zu den sekundären Vorgängen zählt er die Regenerierung der Säure durch Hydratation des Anhydrids und die Oxydation des Anhydrids durch den von der Säure stammenden Sauerstoff. Durch diese charakterische Oxydation unterscheiden sich nach Bourgoin die organischen Säuren von den anorganischen.

In diesen Arbeiten sind ausserdem die Resultate experimenteller Untersuchungen niedergelegt.

E. Bourgoin[1]) (1868) entwickelt dieselbe Theorie ein Jahr später in einer Abhandlung betitelt: „Ueber die Elektrolyse der organischen Säuren und ihrer Salze". Er erwähnt an dieser Stelle einige Versuche von Schützenberger:[2])

„C'est ici le lieu de rappeler que M. Schützenberger, en traitant l'acide acétique anhydre par le bioxyde de baryum, a obtenu de l'hydrure d'éthylène (mèthyle), résultat qui cadre parfaitement avec la théorie que je développe en ce moment, puisque le carbure a dans les deux cas le même origine, la source qui produit l'oxygène naissant étant la seule différence qui distingue les deux réactions."

1870 erhielt N. Bunge[3]) bei der Elektrolyse der Thioessig- bezw. Thiobenzoë-Säure Acetyl- bezw. Benzoyl-disulfid an der Anode.

E. Bourgin[4]) (1871) elektrolysiert die Phtalsäure. Am positiven Pol wird sie regeneriert. Das Anodengas enthält neben Sauerstoff etwas Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

H. Kolbe und Th. Kempf[5]) nahmen im Jahre 1871 ihre Untersuchungen über die Elektrolyse des Kaliumacetats wieder auf zum genaueren Studium der den Anodengasen beigemischten, riechenden Produkte. Die Autoren sprechen sie als ein Gemisch

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] **14**. 162 (1868).
[2]) Compt. Rend. **61**. 487 (1868).
[3]) Ber. **3**. 297. (1870).
[4]) Jahresbericht f. Chem. 1871. 631.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **4**. 46. (1871).

von Essigsäure-, Ameisensäure- und Kohlensäure-Methylester an. Bei dieser Gelegenheit gelang es ihnen auch die Gegenwart von Aethylen nachzuweisen, das ihnen früher entgangen war.

H. Kolbe und Moore[1]) (1871) erhielten an der Anode aus cyanessigsaurem Kalium Aethylencyanid und Kohlendioxyd.

Im gleichen Jahre begannen G. Aarland und Carstanjen[2]) die Elektrolyse der Itakonsäure, in der Erwartung die 3, von der Theorie geforderten Allylene durch Elektrolyse der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure zu gewinnen. In einer kurzen Notiz sind die Resultate mitgeteilt. Sie erhielten an der Anode nur ein Allylen und Kohlensäure. Kein Kohlenoxyd und kein Propylen.

In der im zweitfolgenden Jahre (1873) erschienen ausführlichen Abhandlung von Aarland[3]) sind die Resultate folgendermassen zusammengefasst. Die Elektrolyse der Itaconsäure verläuft ziemlich glatt. Die gasförmigen Produkte bestanden aus Allen $CH_2 = C = CH_2$ und Kohlensäure, während sich im Elektrolyten Acrylsäure und Mesaconsäure fanden. Brenzweinsäure war nicht nachzuweisen; vermutlich war sie sofort zersetzt worden, welcher Schluss durch die Identifizierung kleiner Mengen Propylen berechtigt erschien.

Aus der Citraconsäure[4]) entwickelte sich an der Anode ebenfalls Kohlendioxyd und Allylen; aber hier das echte Allylen $CH \equiv C - CH_3$, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist. Im Elektrolyten fanden sich Acryl- und Mesaconsäure.

Mesaconsaures Kalium gibt Kohlensäure und Allylen. Die Nebenprodukte sind vermutlich Acryl- und Itaconsäure.

N. Bunge[5]) elektrolysiert 1876 wässerige Lösungen der oxalsauren Salze. Am positiven Pol entweicht Sauerstoff und Kohlensäure. Das Verhältnis der beiden Gase ändert sich mit den Versuchsbedingungen.

E. Bourgoin und E. Reboul[6]) (1877) stellen fest, dass die Elektrolysenprodukte aus brenzweinsaurem Kalium Kohlendioxyd, Propylen und Kohlenoxyd sind.

---

[1]) Ber. **4**. 520. (1871).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **4**. 376 (1871).
[3]) Journ. f. prakt Chem. [2] **6**. 256. (1873)
[4]) Journ. f. prakt. Chemie. **7**. 142 (1873).
[5]) Ber. **8**. 78 (1876).
[6]) Bull. Soc. chim. **27**. 545 (1877); Compt. Rend. **84**. 1231 u. 1395 (1877).

A. Renard[1]) (1878) elektrolysierte Essig-, Ameisen- und Oxal-Säure bei Gegenwart von Mineralsäure. Das Anodengas enthielt nur Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff.

v. Miller[2]) (1879) untersuchte die Malonate. Er fand im Anodengas nur Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und kleine Mengen Aethylen

Lassar Cohn[3]) unterwarf im Jahre 1889 geschmolzenes Kaliumacetat der Elektrolyse. An der Anode entwickelte sich Kohlendioxyd, während an der Kathode Methan, Wasserstoff und Kohle abgeschieden wurden.

N. Bunge[4]) untersuchte im gleichen Jahre das elektrochemische Verhalten der beiden Buttersäuren. Die normale Säure lieferte Propylen und kleinere Mengen Butan. Hexan konnte er nicht nachweisen.

H. Jahn[5]) unterzog einige organische Säuren einer sehr sorgfältigen elektrochemischen Untersuchung. Er arbeitete unter wohl definierten Bedingungen und untersuchte die Gase genau. Aus seinen Daten berechnete er die Verbrennungswärmen der betreffenden Säuren, welche mit den von Thomsen, auf anderem Wege gefundenen Werten gut übereinstimmten.

Im Jahre 1890 erhielt N. Bunge[6]) bei der Elektrolyse der Propionsäure Kohlendioxyd, Butan und Aethylen. Bei niedriger Stromdichte war die Butanmenge gering.

A. Crum Brown und J. Walker[7]) (1891) heben hervor, dass wenn man statt konzentrierte, verdünnte Lösungen von Kaliumacetat elektrolysiert, kein Aethan entsteht, sondern nur Sauerstoff und Essigsäure. Sie schreiben den Unterschied sekundären Reaktionen zu.

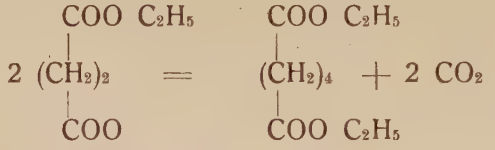
Der primäre Vorgang ist immer die Ueberführung der Jonen an die entsprechenden Elektroden, wo sie ihre Ladungen abgeben. Dadurch werden sie befähigt miteinander zu reagieren, denn für

---

[1]) Ann. Chim. Phys [5] **17**. 325 (1878)
[2]) Journ. f. prakt. Ch. **127**. 328 (1879).
[3]) Lieb. Ann. **251**. 358 (1889).
[4]) Journ. d. russ. phys. Gesellschaft. **21**. 525. (1889).
[5]) Wied. Ann. (N. F.) **37**. 408 (1889).
[6]) Chem. Centralbl. **1**. 382 (1890).
[7]) Lieb. Ann. **261** 107 (1891).

sich sind sie unbeständig und spalten Kohlendioxyd ab. Am klassischen Beispiel des Kaliumacetats wird der Gedankengang illustriert.

Die beiden Autoren dehnen die Kolbesche Reaktion aus auf die Estersalze zweibasischer Säuren, in der Erwartung, Ester von höheren Homologen zweibasischer Fettsäuren synthetisch darstellen zu können. Es gelang ihnen tatsächlich die experimentellen Methoden ausfindig zu machen, um diese schönen Synthesen zu verwirklichen. So erhielten sie z. B. aus Aethylkaliumsuccinat Adipinsäurediäthylester und damit natürlich Adipinsäure.



Neben diesen Reaktionen treten immer noch Oxydationserscheinungen auf, die gewöhnlich die Moleküle gänzlich abbauen bis zu Wasser und Kohlendioxyd.

T. S. Murray[1]) stellt im Jahre 1892 Untersuchungen an über die Elektrolyse des Kaliumacetats. Er vertritt die Jonentheorie. Im Anodengas findet er Sauerstoff, Kohlendioxyd, Aethan und Methylacetat, aber kein Aethylen. Durch systematische Aenderung von Stromstärke, Temperatur und Konzentration des Elektrolyten stellt er deren Einfluss auf den Verlauf der Elektrolyse fest.

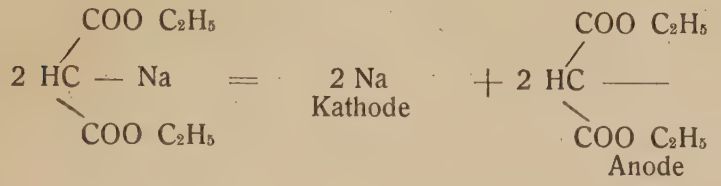
Brown und Walker[2]) fanden 1893, dass sich ihre elektrosynthetische Methode auch auf gesättigte, sekundäre und tertiäre Säuren ausdehnen lässt, wodurch ein neuer Weg geschaffen war zur Synthese symmetrischer, alkylsubstituierter Säuren der Bernsteinsäurereihe.

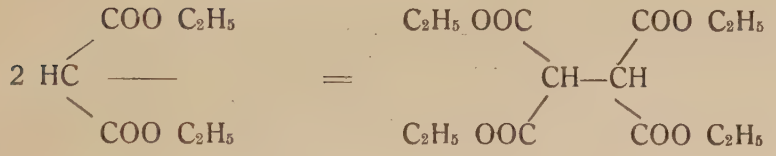
Nach Shields[3]) (1893) reagieren die Estersalze der Fumar- und Maleïnsäure nicht nach den Brovn-Walkerschen Angaben, sondern es entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd, neben unverbrauchtem Sauerstoff.

---

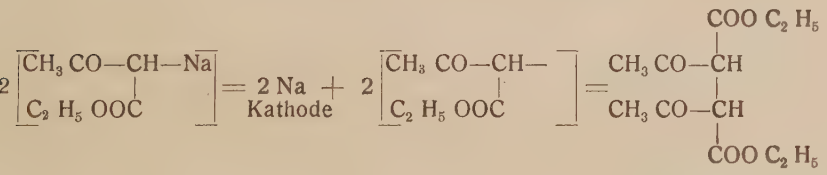
[1]) Journ. Chem. Society **61**. 10 (1892).
[2]) Ann. **274**. 41 (1893).
[3]) Ann. **274**. 64 (1893).

Mulliken [1]) hat 1893 gezeigt, dass sich Di-Ester von Dikarbonsäuren, welche saure Methylengruppen besitzen, zu elektrosynthetischen Zwecken verwenden lassen. Es gelang ihm, um nur ein Beispiel anzuführen, aus Natriummalonester Aethantetracarbonsäureester herzustellen:





Weems [2]) 1894 unterwarf die Natriumverbindung des Acetessigesters in alkoholischer Lösung der Elektrolyse und erhielt durch Synthese Diacetylbernsteinsäureester.



Seine Untersuchungen erstrecken sich auch auf die Natriumverbindungen von Dikarbonsäureestern. So stellte er aus der Natriumverbindung des Methyl- und Äthyl-malonsäurediäthylesters den Dimethyl- und Diäthyl-aethantretracarbonsäureäthylester her.

W. v. Miller und H. Hofer [3]) (1894) berichten über die Elek-

[1]) Journ. Am. Chem. Society **15**. 323 (1893).
[2]) Journ. Am. Chem. Society **16**. 569 (1894).
[3]) Ber. **27**. 461 (1894).

trolyse von Oxysäuren und deren Methyläther. Die Anionen dieser Säuren werden energisch angegriffen, bei niedriger Konzentration sogar vollständig zerstört. α- Oxysäuren, in konzentrierter Lösung elektrolysiert, geben Aldehyde oder Ketone, β- Oxysäuren Glykole in geringer Ausbeute.

Bei der Untersuchung der Äpfel- Wein- und Trauben-Säure konnten keine Synthesen konstatiert werden.

W. v. Miller und Hofer[1]) (1895) elektrolysieren im Anschluss an ihre früheren Arbeiten ein Gemenge von Oxysäuren mit gewöhnlichen Fettsäuren, alles in Form der Salze. Sie erhielten z. B. bei Elektrolyse von Kaliumacetat mit glykolsaurem Kalium als synthetisches Produkt Aethylalkohol. Gemische fettsaurer Salze mit Estersalzen von Dikarbonsäuren lieferten Ester höherer Monokarbonsäuren. Zusätze von anorganischen Salzen erlaubten anorganische Reste in die organischen einzuführen.

J. Hamonet[2]) (1896) veröffentlicht eine Arbeit über die Elektrolyse von buttersaurem und isobuttersaurem Kalium. Die zu erwartenden synthetischen Produkte Hexan resp. Isohexan wurden nicht erhalten.

W. Löb[3]) (1896) stimmt der Theorie von Kekulé über die primäre Bildung von Anhydriden, auf Grund einiger Versuche, für bestimmte Fälle bei.

C. Schall[4]) (1896) elektrolysierte die Kaliumsalze einer Reihe von Dithiocarbonsäuren und konnte Säuresupersulfide isolieren:

$$2\,R\,CSSM = 2\,M + 2\,R\,CSS = \begin{matrix} S{-}SC{-}R \\ | \\ S{-}SC{-}R \end{matrix}$$

Er erachtet es als nicht ausgeschlossen, dass die Karbonsäuren anolog reagieren unter Bildung von Säureperoxyden, die aber unbeständig sind und sofort zerfallen.

Pissarshewski[5]) (1897) findet, dass β- Methylglycerinsäure und β- Methylglycidsäure an der Anode vollständig oxydiert

---

[1]) Ber. **28**. 2436 (1895); Zeitsch. f. Elektroch. **4**. 55. (1897).
[2]) Compt. Rend. **123**. 252 (1896).
[3]) Zeitsch. f. Elektroch. **3**. 43 (1896)
[4]) Zeitsch. f. Elektroch. **3**. 83 (1896)
[5]) Zeitsch. d. russ. chem. phys. Ges. **29**. 289. 338 (1897)

werden zu Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Aldehyden und niederen Säuren.

P. Rohland[1]) (1897) ist ein Vertreter der Jonentheorie. Nachdem die Anionen ihre Ladungen abgegeben haben, befinden sie sich, im Sinne von W. Nernst[2]) in einem singulären Zustand, der sie befähigt, je nach den Versuchsbedingungen nach verschiedenen Richtungen zu reagieren.

Der Autor unterwirft capron-, capryl- und heptylsaures Kalium der Elektrolyse und kommt zu dem Schluss, dass die Kolbesche Reaktion umso leichter verlaufe, je höher der Kohlenstoffgehalt der angewandten Säure ist.

K. Elbs und K. Kratz[3]) (1897) stellten Trichloressigsäuretrichlormethylester aus Trichloressigsäure elektrolytisch her.

J. Troeger und E. Ewers[4]) (1898 und 1899) untersuchten ebenfalls halogenierte Fettsäuren. In gewissen Fällen scheint Kolbesche Reaktion einzutreten; die zu erwartenden Produkte unterliegen aber leicht sekundären Einflüssen.

J. Petersen[5]) (1900) unterzog die meisten bisher elektrolysierten Säuren bei verschiedenen Bedingungen einer nochmaligen Prüfung. Es ist dem Umstande, dass er mit grossen Mengen arbeitete, zu verdanken, dass es ihm gelang auch solche Stoffe zu identifizieren, die bisher nur vermutet worden waren. Durch seine sorgfältigen Untersuchungen sind auch verschiedene, unrichtige Angaben in der Literatur korrigiert worden.

H. Hofer[6]) (1900) gelingt die Elektrosynthese von Ketonen und Diketonen durch Elektrolyse von Gemischen fettsaurer und ketonsaurer Salze.

Bei der Elektrolyse der β-Oxysäuren resp. ihrer Kaliumsalze gewinnt J. Hamonet[7]) (1901) Glykole.

---

[1]) Zeitsch. f. Elektrochem. **4**. 120 (1897)
[2]) W. Nernst. Theoret. Chemie.
[3]) Journ. f. prakt. Chem [2] **55**. 502 (1897)
[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**. 121 (1898) und **59**. 468 (1899)
[5]) Zeitsch. phys. Chem. **33**. 90, 295, 698 (1900)
[6]) Ber. **33**. 650 (1900)
[7]) Compt. Rend. **132**. 259 (1901)

G. Komppa[1]) (1901) stellt aus n-Pimelinsäure nach der Crum-Brown und Walkerschen Reaktion die Dekamethylendikarbonsäure her.

H. Hofer und Moest[2]) (1902) machen die Beobachtung, dass die Elektrolyse fettsaurer Salze, bei Gegenwart von Chloraten, Sulfaten, Carbonaten und Bikarbonaten oder in alkalischer Lösung zur Bildung von Alkoholen führt. Nach den Autoren hat man den Vorgang als Jonenreaktion aufzufassen; etwa nach folgendem Schema:

$$R\,COO' + OH' + 2\,(+) = R\,OH + CO_2$$

Im Jahre 1904 stellt E. Berl[3]) mit geschmolzenen Salzen organischer Säuren Versuche an. Er kommt zu dem Resultat, dass das an der Kathode auftretende Methan (bei der Elektrolyse des Kaliumacetats) ein Produkt der sekundären Einwirkung des Kaliums auf den Elektrolyten ist. Alle andern synthetischen Produkte, z.B. diejenigen aus Benzoësäure sind rein pyrochemisch entstanden.

F. Foerster und A. Piguet[4]) (1904) untersuchen den Einfluss verschiedener Anodenmaterialen auf die Aethanbildung bei der Elektrolyse des Kaliumacetats. Aus ihren Experimenten geht hervor, dass die Kolbesche Reaktion das höchste Anodenpotential erfordert und nur mit Platin- oder Iridium-Anoden gelingt.

Ausserdem wurden während der Elektrolyse Spannungsschwankungen beobachtet. Die Autoren nehmen an, dass sich in der Nachbarschaft der Elektrode freie Essigsäure periodisch ansammle, wodurch die zeitweise hohen Übergangswiderstände erklärt werden. Auch sind sie der Annahme eines primären Elektrolysenproduktes im Sinne von C. Schall[5]), welches jene Übergangswiderstände bedingen könnte, nicht abgeneigt.

H. Hofer und M. Moest[6]) (1904) kritisieren die Arbeit von Foerster-Piguet und heben ihre eigene, über die Alkohol-

---

[1]) Ber. **34**. 900 (1901)
[2]) Ann. **323**. 284. (1902); D. R. P. Nr. 138 442. (1901).
[3]) Ber. **37**. 325 (1904)
[4]) Zeitsch. f. Elektrochem. **10**. 729. (1904)
[5]) Zeitsch. f. Elektrochem. **3**. 83. (1896)
[6]) Zeitsch. f. Elektrochem. **10**. 833. (1904).

bildung gebührend hervor. Sie beharren auf der jonentheoretischen Erklärungsweise und betonen auch, dass die Theorie von C. Schall[1]) die Alkoholbildung nicht erklären könne.

F. Kaufler und C. Herzog[2]) (1909) sind Anhänger der Brown-Walkerschen[3]) Theorie und verwerfen diejenige von C. Schall[1]). Im Nachweis freier Methylgruppen sehen sie einen Beweis für die Jonentheorie. Die freien Methylgruppen, bei der Elektrolyse von Kaliumacetat, fangen sie mit freiem Jod ab, das auf die horizontale Anode gestreut wurde. Es gelang ihnen Jodmethyl nachzuweisen. Acetylsuperoxyd mit Jod in Benzollösung zusammengebracht, gab keine Spur Jod-Methyl.

Ueberblicken wir nochmals die ganze Entwicklung der Anschauungen über die Kolbesche Synthese, so standen sich also 1910 zwei Theorien gegenüber, die kurz als Superoxydtheorie und als Jonentheorie bezeichnet werden können. Die meisten modernen Autoren gaben der Jonentheorie den Vorzug und fassten die hieher gehörigen Reaktionen als eigentliche Jonenreaktionen organischer Stoffe auf, im Gegensatz zu den Fällen elektrolytischer Oxydation oder Reduktion indifferenter organischer Molekeln.

Hier setzt nun die Untersuchung von Th. Lichtenhahn[4]) ein. Wenn tatsächlich nur die Dissociationsfähigkeit der organischen Säuren erforderlich ist, um eine Kolbesche Synthese zu ermöglichen, so müssen allerhand substituierte Essigsäuren sich dazu eignen. Versuche mit den Salzen der Sulfoessigsäure

$$HO\ OC - CH_2 - SO^3H$$

und der Sulfopropionsäure

$$H\ O\ OC - CH_2 - CH_2 - SO^3\ H$$

schlugen aber fast gänzlich fehl. Nur aus sulfoessigsaurem Kalium wurde eine untergeordnete Menge des erwarteten, synthetischen

---

[1]) Zeitsch. f. Elektrochem. **3.** 83. (1896)
[2]) Ber. **42**. 3858 (1909)
[3]) Ann. **261**. 107 (1891)
[4]) Ber. **48** 1949 (1915), s. a. Z. f. Elektrochem. **20**. 471. (1914) und Diss. Basel, 1915.

Produktes, des Salzes der Aethylendisulfosäure erhalten, bei der Sulfopropionsäure trat ausschliesslich oxydativer Abbau ein.

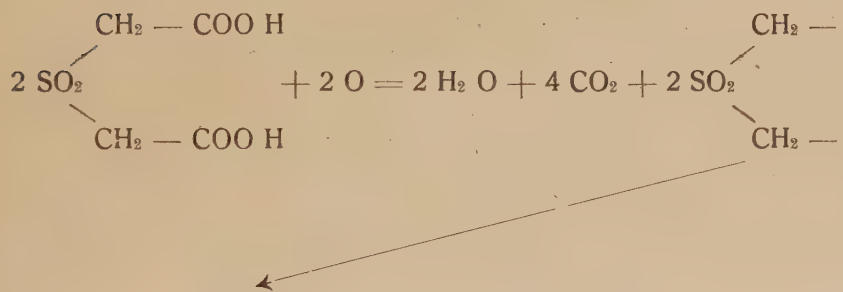
Dies gab die Veranlassung zur Revision der Anschauungen über die Kolbesche Elektrosynthese. Um aber die Erfahrungen mit substituierten Essigsäuren noch zu erweitern, untersuchte ich im Anschluss an Lichtenhahns Arbeit, zunächst das Verhalten der Sulfondiessigsäure $HOOC — CH_2 - - SO_2 — CH_2 —COOH$.

III. Elektrolyse der Sulfondiessigsäure.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen waren bei der Elektrolyse der Sulfondiessigsäure etwa folgende Produkte zu erwarten:

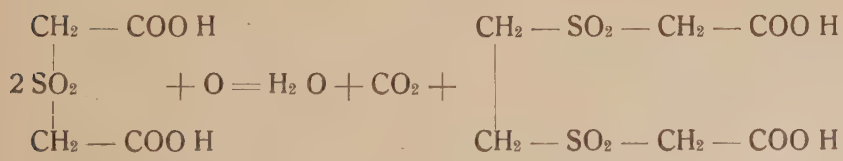
1) Entsprechend der Aethan- und Esterbildung nach Kolbe:

a) beidseitige normale Reaktion



Aethylensulfon [1]) Diäthylendisulfon [2])

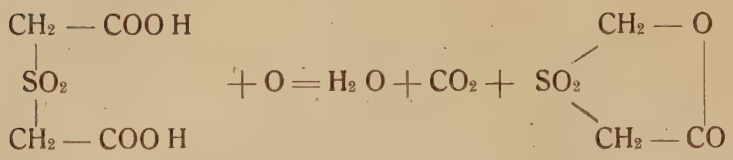
b) einseitige normale Reaktion



[1]) Scheint nicht zu existieren.

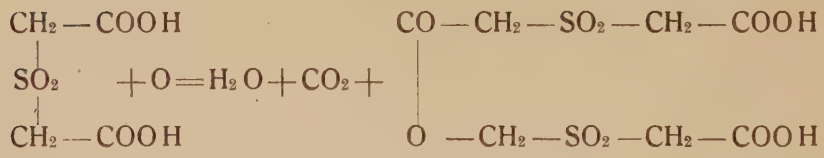
[2]) Baumann und Walter Ber. **26.** 1133 (1893); Crafts, Ann. **125.** 124 (1863). Otto Journ. f. pr. Chem. [2] **36.** 448 (1887)

c) Esterbildung (anolog wie bei Trichloressigsäure)

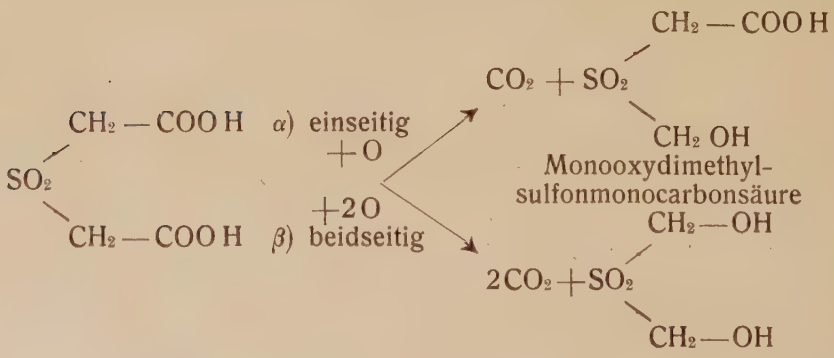


Lacton der Monooxydimethyl-
sulfonmonocarbonsäure

d) einseitige Esterbildung



2) Entsprechend der Alkoholbildung nach Hofer-Moest:



Dioxydimethysulfon

3) Vollständige Verbrennung:

$$SO_2(CH_2\,COO\,H)_2 + 8\,O = H_2SO_4 + 2\,H_2O + 4\,CO_2$$

Angesichts der bekannten Beständigkeit der Sulfone (Fichter und Sjöstedt[1]) gegen elektrolytische Oxydation war zu erwarten, dass die Säure nur in untergeordnetem Masse zerstört würde.

Zur Elektrolyse verwendeten wir das Kalium- und das Ammoniumsalz der Sulfondiessigsäure.

A. Herstellung des Kalium- und Ammoniumsulfondiacetats.

Zunächst wurde nach der Vorschrift von J. M. Lovén[2]) aus Chloressigsäure Thiodiglykolsäure hergestellt. Die Oxydation zur Sulfondiessigsäure wurde nach dem gleichen Autor[3]) ausgeführt. Nur verwendeten wir statt Kalium-, Calcium-permanganat und als dieses des Krieges wegen, nicht mehr erhältlich war, auf liebenswürdigen Rat des Herrn Dir. Dr. J. Schmid eine Mischung aequivalenter Mengen Magnesiumsulfat und Kaliumpermanganat, wodurch die Flüssigkeit stets neutral blieb. Die weitere Oxydation der Sulfondiessigsäure, die durch saure oder alkalische Reaktion begünstigt wird, konnte bei dieser Arbeitsweise vermindert werden.

Nach dem Absaugen und Auskochen des Manganschlammes wurde die Reaktionsflüssigkeit etwas eingedampft und die Sulfondiessigsäure in Form ihres Bariumsalzes mit Bariumchlorid gefällt. Das sorgfältig ausgewaschene und umkrystallisierte Bariumsalz diente als Ausgangsmaterial zur Bereitung des Kalium- und Ammonium-Salzes.

Die beiden Salze sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Sie sind schon bei Wasserbadtemperatur zersetzlich und nach dem Verdampfen des Wassers hinterbleiben schmierige Produkte, die nicht zum Krystallisieren zu bringen sind.

Will man die Salze in krystallisiertem Zustand herstellen, so verrührt man Bariumsulfondiacetat in heissem Wasser und fügt langsam etwas weniger als die berechnete Menge Kalium- oder Ammonium-Sulfat in gelöstem Zustande hinzu. Das ausgeschiedene Bariumsulfat wird abfiltriert und mit Wasser ausgekocht. In einer möglichst flachen Schale wird das Filtrat, das die Hauptmasse des Produktes enthält, auf dem Wasserbad eingedampft.

---

[1]) Ber. **43**. 3422 (1910)
[2]) Ber. **27**. III. 3059. (1894)
[3]) Ber. **17**. II. 2818. (1884)

Gleichzeitig bläst man einen kräftigen Luftstrom über die Flüssigkeitsoberfläche, welche durch einen langsam rotierenden Rührer in Bewegung erhalten bleibt. Zur Erzeugung des Luftstromes hat sich ein Propeller von etwa 10 cm Durchmesser und 2-3000 Touren pro Minute gut bewährt. Die Verdampfung erfolgte so rasch, dass die Temperatur in der Schale, bei lebhaft siedendem Wasserbad, nie über 50° stieg.

Das Wasser, mit welchem das Bariumsulfat ausgezogen wurde, wird gesondert eingedampft, damit die Hauptmasse nicht unnötig lange erwärmt werden muss. Ist das Wasser zu etwa $^3/_4$ verdampft, so wird die Lösung mit dem Hauptprodukt zusammeneingeengt, bis die Masse zu erstarren beginnt.

Das Ammonsalz ist noch empfindlicher und wurde im Vacuum bei ca. 30° eingedampft.

Die auskrystallisierten Salze enthalten noch etwas überschüssiges Bariumsulfondiacetat. Man kann sie leicht fast vollständig davon befreien, wenn man nochmals mit wenig kaltem Wasser aufnimmt. Das schwerlösliche Bariumsalz bleibt dann ungelöst und die filtrierten Lösungen werden unter Beachtung der geschilderten Vorsichtsmassregeln zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Salze sind praktisch vollkommen rein. Mit Schwefelsäure geben sie nach längerem Stehen eine kaum wahrnehmbare Trübung von Bariumsulfat. Wie die Analysen zeigen, enthalten sie kein Krystallwasser:

Kaliumsalz:	*Ammonsalz:*
$SO_2(CH_2\,COOK)_2$	$SO_2(CH_2\,COONH_4)_2$
0.8152 gr. gaben 0.5484 gr. K_2SO_4	2.3145 gr. gaben 0.3618 gr. NH_3
gef. 30.21 % K	gef. 15 63 % NH_3
ber. 30.27 % K	ber. 15.74 % NH_3

Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes reagiert alkalisch. Beim Erhitzen der Lösung im Einschmelzrohr, während ca. 4 Stunden auf 105° war teilweise Zersetzung eingetreten, die sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch eine kräftige Kohlendioxydentwicklung zu erkennen gab. Mit Aether konnte eine Substanz extrahiert werden, welche bei 110° schmolz und also Dimethylsulfon[1]) war. Das Zwischenprodukt zwischen Dimethyl-

[1]) A. Saytzew, Ann. 144. 148. (1867)

sulfon und Sulfondiessigsäure, die Dimethylsulfonmonocarbonsäure[1]) konnte nicht isoliert werden.

Das zerfliessliche Ammonsalz wird unter den gleichen Bedingungen in noch erheblicherem Masse zersetzt in Dimethylsulfon, Ammoniak und Kohlendioxyd. Schon bei Wasserbadtemperatur entweichen fortwährend Gasbläschen aus der Lösung.

B. Elektrolyse d. Kaliumsulfondiacetats.

Die ersten Vorversuche hatten gezeigt, dass das Kaliumsulfondiacetat an der Anode energisch oxydiert wird. In den entwickelten Gasen fanden sich hauptsächlich Kohlendioxyd, Wasserstoff und Sauerstoff. Der Elektrolyt färbte sich orange und trübte sich durch eine ausgeschiedene Substanz. Er roch nach Formaldehyd und enthielt Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wurde gravimetrisch bestimmt. Es erschien am zweckmässigsten das Kohlendioxyd zu absorbieren und zu wägen. Der Rest des Gases wurde bei einigen Versuchen der Gasanalyse unterworfen.

1. Apparatur.

Ein kurzes etwa 2 cm weites Reagenzglas war mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen die Elektroden und ein Thermometer luftdicht eingeführt waren. Die Kathode bestand aus einem verzinnten Kupferblech; als Anode wurde blankes Platin verwendet. Am Reagenzrohr war seitlich ein Röhrchen angeschmolzen zum Ableiten der Gase.

Bei den meisten Versuchen war Anoden- und Kathodenraum durch eine Tonzelle getrennt; sie war ebenfalls mit einem Gummistopfen mit Platinanode, Thermometer und Gasabteilungsrohr verschlossen.

Die Gase passierten immer zuerst ein kleines Chlorcalciumrohr zur Entfernung mitgerissener Feuchtigkeit und dann einen Liebigschen Kaliapparat. Hinter diesem war wieder ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet, das stets mit dem Kaliapparat zusammen gewogen wurde. Die nicht absorbierten Gase wurden in

---

[1]) Baumann und Walter, Ber. **26**. 1131 (1893)

einer pneumatischen Wanne über Wasser aufgefangen. Ein drittes Chlorcalciumrohr, das an dasjenige des Kaliapparates angeschlossen war, verhinderte das Eindringen von Feuchtigkeit vom Sperrwasser her.

Die Strommenge wurde mit einem Oettelschen Kupfercoulometer[1]) bestimmt. Bei Versuchen mit Vorelektrolyse wurde der dazu verwendete Stromanteil mit einem zweiten Coulometer gemessen.

Die Kühlung erfolgte durch Eis-Kochsalzmischung; in einzelnen Fällen auch durch Leitungswasser.

Als Elektrolyt wurden 10—20 ccm. 5n-Kaliumsulfondiacetat verwendet. Die zugeführte Strommenge war bei allen Versuchen, einen ausgenommen, so bemessen, dass am Schlusse sicher noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden war.

2. Versuche ohne Diaphragma.

Es wurden nur zwei Elektrolysen ohne Diaphragma ausgeführt. Obwohl mit Kältemischung gekühlt wurde, stieg die Temperatur bei Versuch I bis 50°. Von Versuch II wurde das Gas analysiert. Zur Verdrängung der Luft aus dem Apparat wurde mit 36 Amp. Min. vorelektrolysiert.

Der Elektrolyt trübte sich, wurde orangefarbig und roch nach Formaldehyd. Die alkalische Reaktion blieb erhalten. Er wurde zu 50 ccm aufgefüllt und in aliquoten Teilen die Schwefelsäure und der Teil der Kohlensäure, der wegen der alkalischen Reaktion zurückgehalten wurde, in einem Bunsenschen Apparat bestimmt.

Aus den gefundenen Zahlen wurde das Mol-Verhältnis von CO_2 und H_2SO_4 berechnet.

Würde die Sulfondiessigsäure vollständig verbrannt nach der Gleichung:

$$SO_2(CH_2COOH)_2 + 8O + 16F = H_2SO_4 + 4CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

so müssten auf 1 Mol Schwefelsäure 4 Mol Kohlendioxyd entstehen.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen und die nach Gleichung (1) berechneten Werte zusammengestellt.

---

[1]) Chem. Ztg. **17**. 543 und 577 (1893)

Tabelle 1.

	Stromdichte a. d. Anode Amp./qcm.	t	Amp. Min.	H_2SO_4 gef.	H_2SO_4 ber.	CO_2 gef.	CO_2 ber.	Mol-Verhält. $H_2SO_4 : CO_2$
I	2	-15 bis 50	118	0.3135	0.4500	0.9996	0.8090	1 : 7.09
II	0.6	-15 bis +15	63	0.1755	0.2399	0.6433	0.4308	1 : 8.18

Beide Versuche ergaben eine viel zu hohe CO_2-menge. Nach den gemachten Erfahrungen bei den Salzen der Sulfondiessigsäure lag es nahe, an rein chemische Zersetzung zu denken. Dann hätte aber Versuch I mit seiner Endtemperatur von 50° mehr Kohlendioxyd ergeben müssen als Vers. II. Ausserdem hätten die Elektrolyte Dimethylsulfon enthalten müssen. Es gelang mir indessen, auch in den später zu beschreibenden Versuchen nie solches nachzuweisen, ebensowenig als die noch in Betracht fallende Dimethylsulfonmonocarbonsäure.

Ein besonderer Versuch zur Oxydation des Dimethylsulfons[1]) lehrte, dass es nur langsam verbrannt wird. In 30 ccm. kaltgesättigter Kaliumperchoratlösung wurden 3 gr. Dimethylsulfon gelöst und mit 277 Amp. Min an einer glatten Platinanode bei einer Stromdichte von 0,1 Amp./qcm. oxydiert. Es hatten sich 0.1527 gr. Schwefelsäure gebildet. Diese Menge entspricht 0.15 gr. oder 5% der angewandten Substanz. Da 0.15 gr. Dimethylsulfon zu ihrer Oxydation theoretisch 41 Amp. Min. benötigen und die zugeführte Strommenge 277 Amp. Min. beträgt, so berechnet sich daraus eine Stromausbeute von 1.5%.

Nach der Gleichung (1) würde im Vers. II den 0.1755 gr. H_2SO_4 eine CO_2-Menge von 0.3152 gr entsprechen. Es bleiben also noch 0.3281 gr. Kohlendioxyd übrig, die von andern Reaktionen herrühren, die aber statt der Schwefelsäure andere schwefelhaltige Produkte liefern. Ich denke an Kolbesche Reaktionen. Von den vielen möglichen Stoffen konnte keiner identifiziert werden.

Das Diäthylendisulfan, das nach der Gleichung:

$$2\ \begin{matrix} CH_2{-}COOH \\ SO_2 \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} + 2\,O + 4\,F = \begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ SO_2 \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix} + 4\,CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

[1]) hergestellt nach A. Saytzew, Ann. **144**. 148 (1867)

hätte entstehen können und das bereits bekannt ist, ist eine schwerlösliche Substanz [1]) und hätte ausfallen müssen. Allerdings muss dazu noch bemerkt werden, dass dieser Stoff in der alkalischen Lösung, nach der Stufferschen Regel [2]) verseift werden kann in lösliche Sulfinsäuren.

Der Niederschlag, welcher die Elektrolyte trübte war so gering, dass es nicht gelang seine Natur aufzuklären. Nur das steht fest, dass er Barium enthielt und zwar als Sulfat. Beim Erhitzen entwickelten sich jedoch übelriechende Dämpfe, die nur von einer organischen Substanz herrühren konnten. Ob diese, trotz des Waschens mit siedendem Wasser, hartnäckig adsorbiert war oder ob wirklich noch Diäthylendisulfon beigemischt war, konnte nicht entschieden werden.

Würde die Sulfondiessigsäure zuerst halbseitig oxydiert, so bliebe noch Sulfoessigsäure übrig:

$$\begin{matrix} CH_2\,COOH \\ \diagup \\ SO_2 \\ \diagdown \\ CH_2\,COOH \end{matrix} + 4\,O + 8\,F = HSO_3 - CH_2 - COOH + 2\,CO_2 + H_2O \quad (3)$$

Obwohl Fichter und Lichtenhahn [3]) gefunden haben, dass diese Säure an der Anode hauptsächlich zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd oxydiert wird, glaube ich, dass sie, wenigstens am Anfang der Elektrolyse nur in geringem Masse abgebaut wird, weil sie noch in niedriger Konzentration vorhanden ist. Der grössere Teil der Stromarbeit müsste zunächst zur Oxydation der Sulfondiessigsäure zur Sulfoessigsäure benutzt werden. Zu Beginn der Elektrolyse müsste also die CO_2-Entwicklung die H_2SO_4-Bildung in höherem Masse übertreffen als am Ende.

Die Elektrolysen I und II scheinen diese Annahme zu bestätigen. Die Stromdichte war in I grösser als in II. Die Stromdichte begünstigt die Kolbeschen und verwandten Synthesen. Würden diese Reaktionen allein das bestehende Missverhältnis zwischen H_2SO_4 und CO_2 bedingen, so müsste es in Vers. I am stärksten hervortreten.

---

[1]) Baumann und Walter, Ber. **26**. 1133 (1893); Crafts, Ann. **125**. 124. (1863) Otto, Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**. 448 (1887)

[2]) Ber. **23**. 3226 (1890)

[3]) Ber. **48** 1949 (1915) und Lichtenhahn, Diss. Basel, 1915.

Es ist jedoch umgekehrt in Versuch II, welcher ungefähr halb so lang gedauert hat am grössten. Nur die Annahme, dass der Elektrolyt II die Sulfoessigsäure noch in derart niedriger Konzentration enthielt, dass die Abbaureaktion in engen Grenzen blieb, würde diese Resultate verständlich machen.

In der Absicht, die Sulfoessigsäure von der unverbrauchten Sulfondiessigsäure zu trennen, fällte ich den Elektrolyten mit Bariumchlorid. Beide Säuren bilden ziemlich schwerlösliche Bariumsalze. Es konnte aber kein Bariumsulfoacetat heraus fraktioniert werden. Unter dem Mikroskop war nur einheitliches Bariumsulfondiacetat erkennbar.

Die Annahme der intermediären Bildung von Sulfoessigsäure fällt somit dahin.

Das in Kalilauge nicht absorbierte Gas der Elektrolyse II habe ich aufgefangen, gemessen und analysiert.

Entwickeltes Gas 173.6 ccm (0° und 760 mm)

Analyse:

1.3 % CO	26.4 Amp. Min. entspr.	184.9 ccm. H_2
98.6 „ H_2	gef.	171.2 „ „
99.9 %		13.7 ccm. H_2
		= 7.4 % zu wenig

Es waren also 7.4 % Wasserstoff zu wenig entwickelt worden. Offenbar hatte noch eine Reduktion stattgefunden. Dimethylsulfon und Sulfondiessigsäure werden an Bleikathoden weder in saurer noch in alkalischer Lösung reduziert. Hieraus muss geschlossen werden, dass ein Oxydationsprodukt sekundär an der Kathode reduziert wurde. Die geringe Ausnützung des Wasserstoffs wird dadurch auch begreiflich.

Die Befürchtung, die Kathode könnte bei späteren Versuchen Komplikationen verursachen, veranlasste mich, Anoden und Kathoden-Raum zu trennen.

3. Versuche mit Diaphragma.

a) Als Katholyt wurde aus Sparsamkeit Kaliumkarbonatlösung verwendet. Kühlung mit Kältemischung.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsbedingungen und die Resultate.

Tabelle 2.

	Stromdichte a. d. Anode Amp. /qcm.	t	Amp. Min.	H_2SO_4 gef.	H_2SO_4 ber.	CO_2 gef.	CO_2 ber.	Mol-Verhält. $H_2SO_4 : CO_2$
I	0.48	-10° b. +15°	161	0.4120	0.6128	1.4205	1.1099	1 : 7.69
II	0.33	-10° b. +15°	118	0.2840	0.4504	1.3077	0.8083	1 : 10.26
III	0.03	-10° b. +15°	177	0.4560	0.6745	1.5942	1.1210	1 : 7.80

Der Anolyt reagiert stark sauer. Es entstand ein farbloser Niederschlag, der etwas Barium (Sulfat) enthält; aber hauptsächlich organischer Natur ist.

Die CO_2-Entwicklung ist wiederum beträchtlich reichlicher als die Gleichung (1) verlangt. In Übereinstimmung mit den Vers. I und II zeigt diese Versuchsreihe, dass bei der kürzesten Elektrolyse das schroffste Missverhältnis zwischen H_2SO_4 und CO_2 besteht.

Vergleicht man Vers. I und IV, welche mit gleichen Strommengen durchgeführt wurden, so fällt auf, dass Vers. IV trotz der niedrigeren Stromdichte bedeutend mehr CO_2 ergab. Es wäre möglich, dass dieser Überschuss von, aus dem Katholyt eingewandertem CO_3" herrührte. Auf alle Fälle darf diesen 3 Versuchen nur untergeordnete Bedeutung beigemessen werden.

Das Gas der Elektrolyse III hatte folgende Zusammensetzung:

O_2	8.56 %
CO	72.11 „
N_2	19.28 „
	99.95 %

b) Um dem Einwand zu begegnen, das an der Anode entwickelte CO_2 stamme aus dem Kaliumkarbonat, verwendete ich gesättigte Kaliumperchloratlösung als Katholyt. Vers. VI wurde mit Kältemischung, VII und VIII mit Leitungswasser gekühlt.

Der Anolyt wurde stark sauer. In VI und VII war Formaldehyd [1]) vorhanden in VIII nicht, weil dieser Vers. bis zur Ozon-

[1]) H. Finke, Chem. Zentralblatt 1914 I. 1525

Entwicklung fortgesetzt wurde. Bei allen Versuchen wurde eine kleine Menge des amorphen Produktes gewonnen.

In Tabelle 3 sind die Versuchsdaten zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Stromdichte a. d. Anode Amp./qcm.	t	Amp. Min.	H_2SO_4 gef.	H_2SO_4 ber.	CO_2 gef.	CO_2 ber.	Mol-Verhält. $H_2SO_4 : CO_2$
VI	0.2	-10 b +10	109	0.2765	0.4192	0.9616	0.7467	1 : 7.76
VII	0.2	30-31°	604	2.1160	2.4376	4.1840	4.1276	1 : 4.40
VIII	0.2	30-31°	1186	2.4459	4.5180	4.3480	8.1080	1 : 3.95

Man erhält wieder dasselbe Bild wie früher. Mit dem Anstieg der zugeführten Strommenge nähert sich das Molverhältnis dem theoretisch geforderten Wert 1 : 4, das bei Vers. VIII genau erreicht wird. Die aus den zugeführten Ampère-Minuten berechneten Mengen CO_2 und H_2SO_4 sind aber nahezu doppelt so gross, als die gefundenen; die Stromausbeute muss also beträchtlich gesunken sein, wie auch die Ozonbildung andeutet.

4. Messung der Stromausbeute.

Das Elektrolysiergefäss bestand aus einem inwendig verzinnten, kupfernen Reagenzrohr, das als Kathode diente. Es war durch einen, mit Platinanode und Gasableitungsrohr versehenen Gummistopfen verschlossen. Um die Gase direkt CO_2-frei zu erhalten, fing ich sie in einem Azotometer auf. Der geringe CO-gehalt wurde vernachlässigt.

In einem in Serie geschalteten Gascoulometer bestimmte ich das entwickelte Wasserstoffvolumen. Die Differenz der beiden Gasvolumina ergab das Volumen des unverbrauchten Sauerstoffs.

Ein rascher Strom Leitungswasser, der die Wassermäntel des Coulometers, des Azotometers und des Elektrolysiergefässes nacheinander passierte, hielt diese Apparate auf gleicher Temperatur.

Der Elektrolyt bestand aus 15 cm^3 5n-Kaliumsulfondiacetat. Elektrolysiert wurde bei einer Anodenstromdichte von 0.5 Amp/qcm.

Die Messresultate sind aus Tabelle 4 ersichtlich. Sie lässt die Änderung der Stromausbeute mit der zugeführten Strommenge erkennen.

Tabelle 4.

Strommenge Amp. Min	Stromausbeute %
12	14.2
23	88.8
58	97.5
115	97.5
184	97.5
265	97.5
345	97.5
403	95.0
437	83.8
460	90.0
495	85.0
541	72.5
564	62.5
598	45.0
644	16.6

Die Elektrolyte aller Versuche hinterlassen nach dem Eindampfen eine orange gefärbte Schmiere, die keine Neigung zur Krystallisation verrät und hartnäckig die letzten Reste Wasser zurück hält. Durch Vermischen mit gebranntem Gips wurde sie gewaltsam getrocknet und mit den verschiedensten Lösungsmitteln extrahiert. Die Verdunstungsrückstände waren kleine Mengen schmieriger, undefinierbarer Substanzen. Säuren, ausser dem Ausgangsmaterial, konnten, wie bereits erwähnt, auch nicht isoliert werden.

Die Frage ob eine Kolbesche Reaktion im Spiele sei, suchte ich noch von einem andern Gesichtspunkte aus zu beantworten. Wäre nämlich eine solche beteiligt, so müsste die Alkalinität des Elektrolyten zunehmen. Die zweibasische Sulfondiessigsäure würde unter CO_2-Abspaltung, entweder in indifferente Stoffe übergehen, oder aber in höhermolekulare zweibasische Säuren.

Zur Ausführung der Versuche benützte ich einen Kupfertiegel, der als Kathode diente. Die Anode war ein wasserge-

kühltes Platin-U-Rohr, zwischen dessen Schenkeln ein kleiner Rührer rotierte. Der Tiegel wurde von aussen mit Eiskochsalzmischung gekühlt.

Nach je 10 Minuten wurden Proben von 1 ccm dem Elektrolyt entnommen, mit n—HCl titriert und daraus die Gesamtalkalinität berechnet. In jedem zweitfolgenden ccm wurde auch die H_2SO_4 bestimmt.

Tabelle 5.

$t = 20 — 30^0$

30 ccm 5n-Kaliumsulfondiacetat D_A — 1 Amp/qcm ; i = 6 Amp.

Zeit	Amp. Min.	Alkalinität			Schwefelsäure		
		pro/ccm	Gesamt	Mol $SO_2(CH_2CO_2H)_2$	pro/ccm	Gesamt	Mol $SO_2(CH_2CO_2H)_2$
3^{19}							
3^{29}	60	0.25	7.5	0.0038	0.0044	0.1320	0.0014
3^{39}	120	0.30	8.95	0.0045			
3^{49}	180	0.45	13.15	0.0066	0.0176	0.5082	0.0052
3^{59}	240	0.55	15.85	0.0079			
4^{09}	300	0.75	21.05	0.0105	0.0321	0.8925	0.0091
4^{19}	360	0.90	24.80	0.0124			
4^{29}	420	1.40	36.80	0.0184	0.0572	1.5075	0.0154
4^{39}	480	1.30	34.50	0.0173			
4^{49}	540	1.30	34.50	0.0173	0.0747	1.9013	0.0194
4^{59}	600	1.30	34.50	0.0173			
5^{09}	660	1.30	34.50	0.0173	0.1602	3.6641	0.0374

Die Alkalinität steigt also, wie die Tabellen 5 und 6 erkennen lassen, in der Tat vorübergehend an, um dann wieder abzunehmen. Rechnet man die erhaltenen Werte für Alkalinität und Schwefelsäure in Mol Sulfondiessigsäure um und zeichnet sie als Funktion der Strommenge in ein Koordinatensystem, so schneiden sich die resultierenden Kurven in einem Punkt. Die gebildeten Alkali- und Schwefelsäure-Mengen sind in diesem Schnittpunkt aequivalent. Die Schwefelsäurekurve die am Anfang der Elektrolyse unterhalb der Alkalinitätskurve verlief, steigt von diesem Moment ab rasch in die Höhe, während sich die andere in einem absteigenden Ast

fortsetzt. Die herausgenommenen kleinen Proben bedingten, durch ihre Kleinheit, grosse Fehler bei den quantitativen Bestimmungen, wodurch die Kurven an Stetigkeit verlieren.

In Vers. IX schneiden sich die beiden Kurven scheinbar in einem früheren Stadium der Elektrolyse als in X. Das rührt daher, dass in Vers. IX 30 ccm und in Vers. X 40 ccm Kaliumsulfondiacetat angewandt wurden. Das Alkalinitätsmaximum beträgt bei beiden Versuchen ziemlich genau $^1/_4$ des gesamten Alkaligehaltes der angewandten Salzlösungen.

Tabelle 6

40 ccm 5n-Kaliumsulfondiacetat $D_A = 0.23$ Amp. qcm ; $i = 1.5$ Amp.
$t = 3^0$

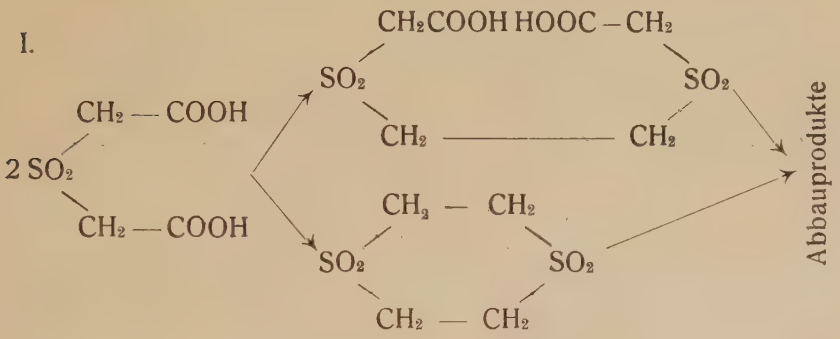
Zeit	Amp. Min.	Alkalinität			Schwefelsäure		
		pro ccm	Gesamt	Mol $SO_2(CH_2CO_2H)_2$	pro ccm	Gesamt	Mol $SO_2(CH_2CO_2H)_2$
3^{45}							
4^{15}	45	0.20	8.0	0.0040	0.0036	0.1440	0.0015
4^{45}	90	0.30	11.9	0.0060			
5^{15}	135	0.40	15.7	0.0079	0.0091	0.3558	0.0036
5^{45}	180	0.50	19.4	0.0097			
6^{15}	225	0.60	23.0	0.0115	0.0156	0.5936	0.0061
6^{45}	270	0.70	26.5	0.0133			
7^{15}	315	0.80	29.9	0.0150	0.0227	0.8381	0.0085
7^{45}	360	0.90	33.2	0.0166			
8^{15}	405	1.00	36.4	0.0182	0.0301	1.0786	0.0110
8^{45}	450	1.10	39.5	0.0198			
9^{15}	495	1.20	42.5	0.0213	0.0349	1.2250	0.0125
9^{45}	540	1.30	45.4	0.0227	0.0426	1.4483	0.0147
10^{15}	585	1.40	48.2	0.0241	0.0567	1.8431	0.0188
10^{45}	630	1.25	44.2	0.0221	0.0638	2.0348	0.0207
11^{15}	665	1.30	45.5	0.0228	0.0825	2.5397	0.0259

Sieht man von einer thermischen Zersetzung, welche auch ein Steigen der Alkalinität zur Folge hätte, ab, so hat man noch mit folgenden 2 Möglichkeiten zu rechnen. Entweder werden die

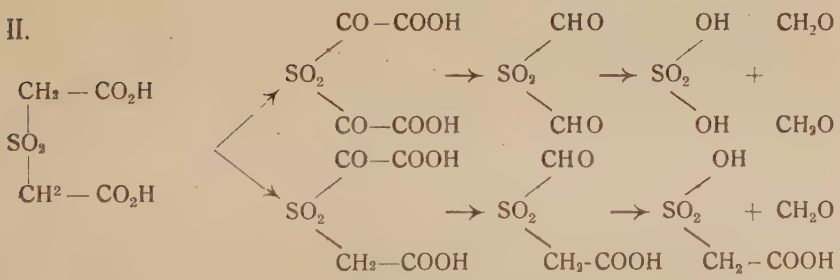
Karboxylgruppen zuerst abgespalten unter Bildung von synthetischen Produkten nach Kolbe resp. von Alkoholen nach Hofer-Moest (I.).

Oder aber die CH_2-gruppen werden zuerst oxydiert, (die Wasserstoffatome der CH_2-gruppen besitzen eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie diejenigen der CH_2-gruppe im Acetessigester[1]) z. B. zu sekundären Alkohol- oder Keto-Gruppen und die so entstehenden unbeständigen Ketosäuren spalten CO_2 ab (II.).

I.



II.



Der Verlauf dieser beiden Reaktionen ist mit einem vorübergehenden Anstieg der Alkalinität verbunden.

Wäre nur Diäthylendisulfon entstanden, so müssten in Vers. IX im Moment der grössten Alkalinität 1.5 gr. dieses Stoffes vorhanden gewesen sein. Der beobachtete kleine Niederschlag hatte jedoch schätzungsweise kaum $^1/_{10}$ dieses Gewichts.

Da das Diäthylendisulfon in alkalischer Lösung spaltbar ist, so glaubte ich es bleibe mir aus diesem Grunde verborgen. Eine

[1]) Lovén, Ber. **17** 2821 (1884).

Elektrolyse, während welcher der Elektrolyt durch Zutröpfeln von Sulfondiessigsäure schwach sauer erhalten blieb, rechtfertigte diese Befürchtung nicht; die Ausbeute an Niederschlag blieb gleich schlecht. Es ist also praktisch kein Diäthylendisulfon entstanden.

Zwischen den übrigen vermuteten Reaktionen sicher zu entscheiden ist unmöglich, da genügende Anhaltspunkte fehlen.

C. Elektrolyse des Ammoniumsulfondiacetats.

In der Erwartung, bei der Trennung der vermutlich entstandenen Säuren günstigere Bedingungen zu haben, unterwarf ich auch das Ammonalz der Elektrolyse. Die Hoffnung verwirklichte sich insofern, als die Ausscheidung des Kations nach beendeter Elektrolyse leicht gelang und so ein vorher nicht isoliertes, indifferentes, syrupöses Endprodukt erhalten wurde; aber keine Säure.

Eine Lösung von 14 gr. dieses Salzes in 30 ccm Wasser wurde in dem bei den Vers. IX und X verwendeten Apparat elektrolysiert. Der Elektrolyt wurde stets ammoniakalisch gehalten. Temperatur 3—5°. Stromdichte $D_A = 0.23$ Amp. qcm. Zugeführte Strommenge 511 Amp. Min.

Der nach Methylamin riechende Elektrolyt wurde mit überschüssigem Bariumhydroxyd versetzt und zur Entfernung des Ammoniaks bis zur Hälfte abdestilliert. Mit Kohlendioxyd wurde das unverbrauchte $Ba(OH)_2$ gefällt, das $BaCO_3$ abfiltriert und noch etwas eingedampft. Am andern Tage waren schöne Nädelchen eines Bariumsalzes auskrystallisiert. In dem umkrystallisierten Salz wurde das Barium durch Abrauchen mit conc. Schwefelsäure bestimmt.

0.1112 gr. Subst. gaben 0.0774 gr. $BaSO_4$
gef. 40.96 % Ba
für $SO_2(CH_2CO_2)_2\ Ba \cdot H_2O$ ber. 40.95 „ „

Die Analyse einer zweiten Fraktion ergab:

0.7168 gr Subst. gaben 0.4983 gr. $BaSO_4$
gef. 40.91 % Ba

Es war also nur Bariumsulfondiacetat vorhanden. Der Rest des Elektrolyten wurde zur Honigkonsistenz verdampft und nochmals mit kaltem Wasser aufgenommen. Vom ungelöst gebliebenen Ba-Salz wurde abfiltriert und wiederum zur Honigkonsistenz ein-

geengt. Mehrere Wochen im Vacuumexsiccator aufbewahrt, war der orangegefärbte Rückstand sehr zähe geworden und fast erstarrt; aber nicht krystallisiert. Alle Bemühungen ihn zur Krystallisation zu bringen, waren erfolglos. Bei der Destillation im Vacuum färbte sich die Substanz dunkelbraun, unter gleichzeitiger Zersetzung. Gegen Lakmus verhielt sie sich indifferent. $Ba^{\cdot\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ waren nicht mehr nachweisbar. Beim Verbrennen trat teilweise Verkohlung ein.

Die zähe Masse wurde nun in Wasser gelöst und mit überschüssigem Brom behandelt. Die durch das Brom rotgefärbte, klare Lösung erwärmte sich etwas, wurde nach und nach trübe und unter Entwicklung von etwas Kohlendioxyd fiel schliesslich ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus. Abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert bildete dieser Körper kleine, säulenförmige Krystalle, vom Schmelzpunkt 161°, die noch nicht ganz weiss waren.

Während Dimethylsulfon, wie ein besonderer Versuch zeigte, unter diesen Umständen und beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht mit Brom reagiert, erhielt ich aus Sulfondiessigsäure den gleichen Körper in reinerem Zustande unter stärkerer CO_2-Entwicklung. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete er rein weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 162.5 — 163°. Die Substanz erwies sich bei der qualitativen Prüfung als schwefel- und bromhaltig. Nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator wurde zur quantitativen Analyse geschritten.

a) Brombestimmungen.

				gef.
nach Carius	I	0.2881 gr. Subst. gaben 0.5273 gr. Ag Br		77.89% Br
	II	0.1343 „ „ „ 0.2474 „ „		78.39% „
			Mittel	78.14% Br

nach Pringsheim[1])

	III	0.1632 gr. Subst. gaben 0.2999 gr. Ag Br	78.20% Br

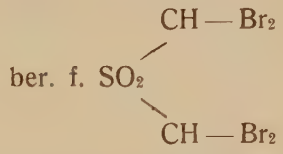
$$\text{ber. f. } SO_2\begin{cases}CH\,Br_2\\CH\,Br_2\end{cases} = 78.05\%\ Br$$

[1]) Ber. **36**. 4244 (1904)

b) Schwefelbestimmung:

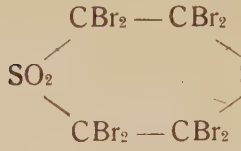
gef.

nach Carius: 0.3498 gr. Subst. gaben 0.1974 gr. $BaSO_4$ 7.75 % S



ber. f. SO_2 7.80 % S

Die gefundenen Gehalte an Schwefel und Brom stimmen nicht nur auf das Tetrabromdimethylsulfon, sondern ebensogut auf das Oktobromid des Diäthylendisulfons:

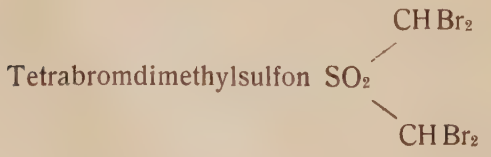


	ber.	gef..
Br	78.43 %	78.20 %
S	7.84 „	7.75 „

Würde Tetrabromdimethylsulfon vorliegen, so müsste der Stoff theoretisch höher bromiert werden können. Ich erhitzte die feste Substanz ohne Katalysator mit Brom im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 130°. Beim öffnen des Rohres war kein Druck vorhanden; es hatte sich kein Bromwasserstoff gebildet. Nach dem Verdampfen des Broms und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol erhielt ich die ursprüngliche Substanz vom Schmelzpunkt 162° zurück.

Das Ergebnis dieses Versuchs deutet zwar auf das Oktobromid des Diäthylendisulfons hin. Da aber kein Katalysator verwendet wurde und die beiden Wasserstoffatome vielleicht nur schwierig substituierbar sind, darf auf Grund dieses einzelnen Experiments noch keine Entscheidung getroffen werden. Auch stimmt der Schmelzpunkt eher auf das Tetrabromdimethylsulfon.

Das Bromierungsprodukt, das ebenso leicht aus Sulfondiessigsäure, wie aus dem syrupösen, amorphen Stoff aus der Elektrolyse des Ammonsalzes entsteht, lässt etwa folgende Schlüsse zu. Angenommen es sei tatsächlich.



so bildet es sich durch Substitution der Wasserstoffatome der Methylengruppen; aus der Sulfondiessigsäure, weil diese Wasserstoffatome durch die Einkeilung des Methylens zwischen SO_2 und COOH beweglich gemacht sind

$$HOOC{-}CH_2{-}SO_2{-}CH_2{-}COOH + 8\,Br = CHBr_2{-}SO_2{-}CHBr_2 + 2\,CO_2 + 4\,HBr;$$

aus dem Produkt der Elektrolyse, weil in ihm eine ähnliche Gruppierung vorhanden ist, wie in der Sulfondiessigsäure, aber allerdings nicht mehr mit *2* Carboxylen, sondern vielleicht mit *einem* Carboxyl und einem Hydroxyl, oder in Form eines laktonartigen Anhydrids. Die indifferente Natur des Syrups legt eine derartige Hypothese nahe

$$\begin{matrix} CH_2{-}OH \\ SO_2 \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} \quad \text{resp.} \begin{matrix} CH_2{-}O \\ SO_2 \\ CH_2{-}CO \end{matrix} + 6\,Br = \begin{matrix} CHBr_2 \\ SO_2 \\ CHBr_2 \end{matrix} + CO_2 + 2\,HBr$$

Für ein Oktobrom-diaethylendisulfon gelten ganz analoge Ueberlegungen.

IV. Theoretisches.

Die Sulfondiessigsäure ist wieder ein Beispiel einer Carbonsäure, die dem anodischen Sauerstoff gegenüber nicht widerstandsfähig genug ist, um die zu einer Kolbeschen Reaktion nötige erhöhung des Anodenpotentials zuzulassen.

Ein anderes, älteres Beispiel ist die Benzoësäure. W. Loeb [1]) erhielt bei der Elektrolyse von Natriumbenzoat an Platinanoden reichliche Entwicklung von Kohlendioxyd, braune, harzige Produkte und das Natriumsalz einer Säure, deren Natur er nicht aufklärte. Diphenyl war nicht entstanden; eine Kolbesche Reaktion war also nicht beteiligt. Die braunen harzigen Produkte beweisen aber, dass der Benzolkem energisch oxydiert wurde. C. Schall [2]) hat zwar durch Elektrolyse einer Lösung von Natriumbenzoat in geschmolzener Benzoësäure Diphenyl erhalten. Schon früher hatten C. Schall und R. Klein [3]) bei der Elektrolyse der Nitrobenzoësäure Nitrobenzol gefunden. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Produkte rein thermisch entstanden sind, wie die, von H. Kolbe und Pfannkuch [4]) 25 Jahre früher durchgeführten, der Kolbeschen ähnlichen Reaktionen beweisen. Sie unterwarfen Gemenge von Calcium- oder Kalium-Benzoat mit Phenolkalium, Kaliumacetat oder Kaliumaethylat der trockenen Destillation und gewannen Diphenyl, Toluol und Aethylbenzol.

Es klingt paradox, das der gegen chemische Oxydationsmittel so beständige Benzolkem durch den an einer Anode entwickelten, atomaren Sauerstoff oxydiert werden soll. Und doch sind Fälle bekannt, wo die elektrolytische Oxydation scheinbar

---

[1]) Zeitschr. f. Electrochem. **2**. 663 (1896); s. a. Matteuci, Bull. soc. Chim. **10**. 209 (1868) und Brester, Jahresber. f. Chem. 1866, 87.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**. 102 (1899)

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **5**. 256 (1898)

[4]) Journ. f. prakt. Chem [2] **4**. 35 (1871) und [2] **6**. 106 (1873)

sogar bei aromatischen Alkoholen und Aldehyden stehen bleibt, weil eben offenbar der Kern angegriffen wird [1]).

Diese Erscheinungen wurden, ohne Rücksicht auf die geringen Ausbeuten und die grossen Mengen schmieriger Produkte, mit Vorliebe der geringen oxydierenden Kraft des anodischen Sauerstoffs zugeschrieben, bis Fr. Fichter [2]) und seine Schüler in ihren schönen Arbeiten wieder darauf hingewiesen haben, dass gerade das Gegenteil richtig ist. Der Anodische Sauerstoff ist das stärkste Oxydationsmittel, das wir kennen.

Die Oxydationskraft des entwickelten Sauerstoffs hängt, wie schon oben bemerkt wurde, vom Potential der Anode ab; je höher es ist, desto energischer die Oxydation.

Das Anodenpotential ist eine sehr variable Grösse. Es ändert sich nicht blos mit dem Anodenmaterial [3]) der Stromdichte und der Konzentration des Elektrolyten, sondern auch mit der Natur des Depolarisators.

In diesem letzteren Umstande liegt die spezifische, vorläufig noch in vielen Fällen unaufgeklärte Wirkungsweise des an Anoden entwickelten Sauerstoffs verborgen. Beim Studium der diesbezüglichen Literatur gewinnt man den Eindruck, dass gewisse Atomgruppen und Atomkonfigurationen das Anodenpotential auf ganz bestimmte Werte einzustellen vermögen, genau wie jedes chemische Oxydationsmittel einen Oxydierbaren Stoff gegenüber einen bestimmten, nur ihm zukommenden „Sauerstoffdruck“ [4]) betätigt.

Aendert sich der zu oxydierende Stoff, so ändert sich auch die oxydierende Wirkung des Oxydationsmittels. Für den einen Stoff kann ein Oxydationsmittel das stärkste sein, für den andern das schwächste. Es wäre somit grundfalsch, alle existierenden Oxydationsmittel in eine unveränderliche Skala einordnen zu wollen. Jeder oxydierbare Stoff hat seine besondere Skala, in der die Reihenfolge der Oxydationsmittel eine andere ist, als bei anderen Stoffen.

---

[1]) K. Elbs. Zeitschr. f. Elektrochem. **2**. 522 (1896), Oxydation v. p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzylalkohol. — Law & Perkin, Chem. News **92**. 69 (1905) Oxydation der Benzolhomologen zu Aldehyden

[2]) Fichter und Stocker, Ber. **47**. 2003 (1914); Fichter und Brunner Bull. Soc. Chim. d. France [4] **19**. 281 (1916)

[3]) Foerster und Piguet, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**. 729 (1904).

[4]) Nernst, Theor. Chemie, 4. Aufl. Seite 710.

Setzt man einen Depolarisator, der mehrere Atomkomplexe enthält, von welchen jeder zu seiner Oxydation ein besonderes Potential erfordert, dem oxydierenden Einfluss einer Anode aus, so wird sich das Anodenpotential, dem ganzen Depolarisator gegenüber, auf das niedrigste Potential einstellen.

Bei der elektrochemischen Oxydation des Benzylsulfids [1]) konnte kein Benzylsulfon erhalten werden, während diese Reaktion auf chemischem Wege gelingt. Die Oxydation konnte nur bis zum Sulfoxyd durchgeführt werden, worauf die CH_2-gruppen, unter Spaltung des Moleküls in Reaktion traten. Diese CH_2-gruppen erfordern also ein niedrigeres Potential, als die Oxydation der SO- zur SO_2-Gruppe.

Die Atomgruppe, die zu ihrer Oxydation das kleinste Potential verlangt und in mindestens gleicher Konzentration vorhanden ist, wie die andern Gruppen, wirkt wie ein „Sicherheitsventil", das verhindert, dass der Sauerstoffdruck der Anode ansteigt.

Die Ausströmungsöffnung eines Sicherheitsventils muss so bemessen sein, dass die überproduzierte Dampfmenge, ohne erhebliche Drucksteigerung entweichen kann. Würde die Verdampfung durch ein Riesenfeuer beschleunigt, so könnte der Kessel, trotz des funktionierenden Ventils platzen.

Die Anzahl der, als „Sicherheitsventile" wirkenden Atomgruppen entspricht der Ausströmungsöffnung. Ist sie gering, so kann das Anodenpotential höher steigen, als bei erheblicher Konzentration der betreffenden Gruppe.

Da das Anodenpotential nicht nur von der Natur einer Atomgruppe abhängt, sondern auch von deren Konzentration, so müsste es mit fortschreitender Elektrolyse ansteigen, weil ja die Anzahl jener Gruppen abnimmt. Dies gilt aber nur für den Fall, dass das primäre Oxydationsprodukt nicht weiter oxydiert werden kann.

Gewöhnlich sind diese ersten Oxydationsstufen sehr empfindlich gegen atomaren Sauerstoff und bedürfen nur ein niedriges Anodenpotential zu ihrer weiteren Oxydation. Es kann sogar unter demjenigen liegen, das zur primären Oxydation nötig war. Nimmt man an, dass an allen Punkten der Elektrodenoberfläche dasselbe Potential herrscht und gelangt ein einzelnes Molekül des primären Oxydationsproduktes an die Elektrode zurück, die immer noch

[1]) Fr. Fichter und Ph. Sjöstedt, Ber. **43**. 3422 (1910).

das Potential zeigt, welches der ursprüngliche Depolarisator erforderte, so wird es mit grosser Heftigkeit weiter oxydiert, weil die Sauerstoffatome unter einem „Ueberdruck“ auf das Molekül geschleudert werden.

Der Elektrolyt ist stets in Bewegung begriffen durch die Rührwirkung der Gasblasen und durch Wärmeströmungen. Die anoxydierten Moleküle werden im ganzen Elektrolyten verteilt durch Diffusion und durch die erwähnte Rührwirkung. Am Anfang der Elektrolyse ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass eines an die Elektrode zurück gelangt. Sie finden dadurch Zeit sich anzusammeln. Je höher ihre Konzentration wächst, desto grösser wird die Wahrscheinlichkeit, dass sie wieder mit der Anode zusammen prallen. Schliesslich wird der Andrang so gross, dass das Potential sinkt gegen das zur Oxydation des primären Oxydationsprodukts erforderliche. Das Anodenpotential wird stets abhängig sein von den Konzentrationen des ursprünglichen Depolarisators und des primären Oxydationsproduktes.

Denkt man sich, dass diesen beiden Reaktionsstufen noch weitere folgen, so erhält man einen immer komplizierter werdenden Mechanismus nebeneinander und nacheinander verlaufender Reaktionen.

Auf diese Weise wird es verständlich, dass die Sulfondiessigsäure mit ihren reaktionsfähigen CH_2-Gruppen, die Benzoësäure mit ihren, durch die Gegenwart der COOH-Gruppe noch beweglicher gemachten Wasserstoffatomen im Benzolkern, einen raschen Zerfall erleiden müssen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass eine Alkylierte Sulfondiessigsäure von der Formel $HOOC—CR_2—SO_2—CR_2—COOH$, ein so hohes Anodenpotential aushalten würde, wie es eine Kolbesche Reaktion verlangt. Eine Säure resp. Ester $ROOC—CHR—SO_2—CHR—COOR$ könnte ähnlich wie Malonesterderivale reagieren (siehe Mulliken S. 12).

Erhöhtem Potential entspricht an der Anode erhöhter Sauerstoffdruck. Ist also die Kolbesche Synthese als ein unter hohem Sauerstoffdruck verlaufender Oxydationsprozess aufzufassen?

Schon Kolbe[1]) bejahte diese Frage. Er formulierte den Vorgang so, dass die COOH-Gruppen von zwei Säuremolekülen durch den elektrolytischen Sauerstoff unter Bildung von H_2O und

[1]) Ann. **69**. 257 (1849)

CO_2 wegoxydiert werden und die übrig gebliebenen Reste sich gleichzeitig vereinigen.

In der Zeit als die ganze chemische Welt die anorganischen Reaktionen in Jonen zu schreiben begann, erklärten Brown und Walker [1]) diese Vorgänge jonentheoretisch. Sie nehmen an, dass die entladenen Anionen sehr reaktionsfähig sind und unter Abspaltung von CO_2 mit sich selbst oder mit dem Lösungswasser reagieren können. Diese Theorie wird heute noch, wohl nicht in letzter Linie wegen ihrer Einfachheit, als die Beste betrachtet.

Die neueren Autoren C. Schall (Siehe Seite 16), Foerster und Piguet (Seite 18) und Th. Lichtenhahn (Seite 18) betrachten die Kolbesche Reaktion ebenfalls als Oxydationsvorgang und nehmen an, dass Peroxyde als primäre Produkte an der Anode auftreten.

Gestützt auf diese Arbeiten und unsere Untersuchungen an der Sulfondiessigsäure kommen wir zu folgendem Schluss:

Die Vorbedingung zur Durchführung einer Kolbeschen Synthese ist die intermediäre Bildung eines Acidylperoxyds; so kann erklärt werden, weshalb nur Anoden von höchster Oxydationskraft (glattes Platin bei hoher Stromdichte) und nur Säuremolekeln mit Kohlenwasserstoffresten von grösster Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation (Alkyle, aber nicht Alphyle) die Synthese geben. Sind in Alkylen die Wasserstoffatome durch negative Gruppen (z. B. SO_2) beweglich gemacht, so sind auch diese Kohlenwasserstoffreste nicht mehr befähigt nach Kolbe zu reagieren.

Dieser Satz muss sich direkt beweisen lassen, wenn man Acidylperoxyde auf anderem Wege darstellt und zersetzt; geben sie dieselben Produkte, wie sie von der Kolbeschen Elektrosynthese bekannt sind, so ist die intermediäre Bildung der Peroxyde an der Anode über jeden Zweifel erhaben.

Die Jonenhypothese hat den Mangel, dass sie eine elektrochemische Reaktion als besondere, sonst nicht zu verwirklichende Erscheinung hinstellen will. Es ist aber eine Forderung gesunder Vernunft, dass alle Reaktionen an den Elektroden auch rein chemisch durchführbar, und andererseits alle chemischen Reaktionen in Lösung auch elektrochemisch realisierbar sein müssen.

---

[1]) Ann. **261**. 107 (1891)

V. Zersetzungsprodukte von Peroxyden und Persäuren.

A. Acetylperoxyd.

Bei der Wiederholung des Versuchs von Schützenberger (Seite 11) fand Th. Lichtenhahn[1]), dass bei der Oxydation von Essigsäureanhydrid mit Bariumsuperoxyd nicht nur Aethan und Kohlendioxyd entsteht, sondern dass ein Kohlenwasserstoffgemisch von viel Methan und wenig Aethan erhalten wird. Eine vorgekommene heftige Explosion zeigte auf's deutlichste, dass bei diesem Versuch intermediär Acetylperoxyd entsteht, welches Brodie[2]) zuerst dargestellt hat. Dieser Autor gibt an, dass die brisante Explosibilität dieses Stoffes nur mit den explosiven Eigenschaften des Chlorstickstoffs zu vergleichen sei.

J. N. Nef[3]) hat das Acetylperoxyd genauer untersucht und die Angaben von Brodie bestätigt. Irrtümlicherweise schreibt er die explosiven Eigenschaften dem Zerfall in Essigsäureanhydrid und Sauerstoff zu, während er selbst unter den Zersetzungsprodukten Kohlendioxyd nachgewiesen hat.

Das nach dem Verfahren von Clover und Richmond[4]) hergestellte, krystallinische Acetylperoxyd ist ein sehr gefährlicher Körper. Es ist ganz ausgeschlossen, ihn in reinem Zustande in Glasgefässen zu zersetzen, weil er mit furchtbarer Brisanz explodiert.

Die Zersetzungen wurden daher in einer Stahlbombe vorgenommen. Die Wandstärke der Bombe betrug 20 m/m; der Hohlraum war, bei einem Durchmesser von 20 m/m, etwa 120 m/m lang. Der Verschluss bestand aus einer Stahlschraube mit vierkantigem, 50 m/m hohem und ca. 35 m/m breitem Kopf, in welchen

---

[1]) Diss. Basel, 1915.
[2]) Journ. Chem. Soc. **17**. 274.
[3]) Lieb. Ann. **298**. 288. (1897).
[4]) Am. Chem. Journal **29**. 179 (1903).

der Austrittskanal für die Gase hineingebohrt war. Durch zwei hintereinander angeordnete, fein verstellbare Stahlhähne konnte der Gasaustritt leicht reguliert werden.

Es ist mir einmal gelungen eine kleine Menge Acetylperoxyd zu zersetzen. Von dem erhaltenen Gas kann ich nur angeben, dass es CO_2 und Kohlenwasserstoffe enthielt. Die CO_2-Menge konnte nicht genau festgestellt werden, weil die Gase über Wasser aufgefangen wurden. Die Analyse des Kohlenwasserstoffgemisches gab folgendes Resultat:

Zur Analyse	6.3 ccm.	
Kontraktion	17.0 „	
Kohlendioxyd	10.0 „	
Verbr. Sauerstoff	19.8 „	
daraus ergibt sich:		
3.7 ccm Aethan	=	58.7 %
2.6 „ Methan	=	41.3 %
6.3 ccm		100.0 %

Ein ähnliches Gasgemisch (Methan, Aethan, CO_2 und Olefine) hat M. A. Gordon[1]) erhalten, als er Natriumacetat mit Hilfe von Natriumpersulfat zur Kolbeschen Synthese brachte.

Ein frisch hergestellter Posten Peroxyd (8 gr.) explodierte mir aus unbekannten Gründen unter den Händen mit grosser Heftigkeit. Ich zog es daher vor, die Versuche abzubrechen und meine Studien an dem weniger gefährlichen Propionylperoxyd fortzusetzen. Denn in der Abhandlung „A Study of the Peroxides of Organic Acids“ (Thesis, University of Michigan, Ann. Arbor 1904) sagt A. M. Clover von diesem Peroxyd S. 40: „When heatet to 80° a slow effervescence sets in which continues until the decomposition is complete. Hydrocarbons and carbondioxide are evolved, and the residue is a gum“ . . . . Dieser Angabe nach verläuft die Zersetzung von Propionylperoxyd viel weniger heftig, als die von Acetylperoxyd.

B. Propionylperoxyd.

Das Propionylperoxyd wurde ebenfalls genau nach der Vorschrift von Clover und Richmond[2]) hergestellt. Es ist eine

[1]) Journ. phys. Chem. **18**. 55 (1914); Centralbl. 1914. I. 2035.
[2]) Am. Chem. Journal **29**. 179 (1903); Centralbl. 1903. I 958

leichtbewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Auf 80° erwärmt, zersetzt es sich indessen nicht so ruhig, wie die Autoren angeben, sondern ebenfalls unter Explosion. Nur wenn man es sehr langsam im Wasserbad erwärmt, so beginnt schon bei 60° allmählich Gas zu entweichen. Durch vorsichtige Steigerung der Temperatur gelingt es, schliesslich alles Peroxyd zu zersetzen.

Als Reaktionsgefäss diente ein kleines Fraktionierkölbchen von 2—3 ccm Inhalt. Das Volumen wurde absichtlich so knapp bemessen, um nur eine kleine Luftmenge verdrängen zu müssen. Die Gase wurden nach dem Verdrängen der Luft, durch das Destillierröhrchen in ein kleines, mit Quecksilber gefülltes Gasometer geleitet. Als Rückstand blieb im Kölbchen eine farblose, viskose Flüssigkeit zurück, von der noch weiter unten die Rede sein wird.

Zunächst wurde das Gas qualitativ untersucht. Barytwasser wurde durch das vorhandene Kohlendioxyd stark getrübt.

Für den Nachweis des vermuteten Butans wurde ein grösserer Vorrat des Gases (ca. 1.5 Liter) gesammelt und das CO_2 mit Lauge absorbiert. Das übrige Gas wurde nun in langsamem Strome durch ein mit Kohlendioxydschnee-Aether-Mischung gekühltes Kugelröhrchen geleitet. Nach einiger Zeit hatten sich etwa 1.5 ccm flüssiges Butan kondensiert.

Der Siedepunkt lag bei $+1°$. Nach Butlerow (siehe Beilstein) siedet das Butan bei $+1°$. Das bei dieser Siedepunktsbestimmung abdestillierte Butan wurde aufgefangen und der Analyse unterworfen. Das gefundene Verhältnis von C und H betrug 1:2.7; das theoretisch geforderte ist 1:2.5.

Die kleine Abweichung rührt von einer Verunreinigung mit Methan her, welches sich bei der Kondensation in dem flüssigen Butan aufgelöst hatte.

Das Methan habe ich nach O. Hauser und H. Herzfeld [1]) nachgewiesen. Das Gas, das sich in der Kältemischung nicht kondensiert hatte, liess ich zusammen mit ozonisiertem Sauerstoff durch ein Rohr streichen, in welchem sich ein Bausch benetzter Glaswolle befand. Methan gibt mit Ozon behandelt Formaldehyd. In der Feuchtigkeit der Glaswolle hatte sich in der Tat Formal-

[1]) Ber. **45**. 3515 (1912)

dehyd gelöst vorgefunden. Er wurde mit Fuchsinschwefliger Säure, bei Gegenwart von viel Salzsäure, nachgewiesen [1]).

Kohlenoxyd und Acetylen waren nicht vorhanden.

Bei der Prüfung auf Aethylen war ich anfangs im Zweifel. Bromwasser wurde nämlich nach einiger Zeit entfärbt, ohne dass Aethylenbromid nachweisbar gewesen wäre. Vermutlich hatte das Brom mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff unter Austritt von Bromwasserstoff reagiert. Der Beweis wurde dadurch erbracht, dass der Säuretitre von, durch einen Luftstrom möglichst entfärbtem Bromwasser bestimmt wurde. Nun wurde Bromwasser durch das zu analysierende Gas bis zur gleichen gelben Nuance entfärbt und auch von diesem der Titre bestimmt, welcher erheblich grösser war. Es hatte sich also Bromwasserstoff gebildet. Die Entfärbung des Bromwassers wurde also nicht durch Aethylen herbeigeführt.

Zur Bestimmung des Volumverhältnisses von Methan und Butan wurde das direkt erhaltene, von CO_2 befreite Gasgemisch in einer Explosionspipette mit Sauerstoff verbrannt. Aus der Kontraktion, dem Kohlendioxyd- und dem verbrauchten Sauerstoffvolumen konnte die Zusammensetzung des Gases berechnet werden.

Zur Analyse	29.5	ccm Kohlenwasserstoffe
Kontraktion	74.0	„
Kohlendioxyd	65.5	„
Verbr. Sauerstoff	110.0	„

daraus ergibt sich:

12	ccm	Butan	= 40.6 %
17.5	„	Methan	= 59.4 „
29.5	ccm		100.0 %

Das ursprüngliche Gas bestand aus 58.4 % CO_2 und 41.6 % Kohlenwasserstoffen. Aus diesen und den Zahlen der obigen Analyse ergibt sich folgendes Gesamtanalysenresultat:

Kohlendioxyd	58.4 %	
Butan	16.9 „	41.6 %
Methan	24.7 „	
	100.0 %	

[1]) H. Finke, Chem. Centralbl. 1914. I. 1525.

Als weiteres Zersetzungsprodukt des Propionylperoxyds fand ich eine kleine Menge Propionsäureaethylester, die sich schon durch den Geruch verriet. Etwa 5 gr. Propionylperoxyd wurden in einem Kölbchen im Laufe von 36 Stunden vollständig zersetzt; die Gase gelangten in eine Vorlage, die mit einem Rückflusskühler (Schlangenkühler v. Auer & Cie. Zürich) verbunden war. Nach aussen war der Kühler durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Durch die Schlange und aussen um den Mantel zirkulierte eine gesättigte Chlorcalciumlösung, welche durch eine kleine Eismaschine auf einer Temperatur von — 10 bis - 15° erhalten blieb.

In der Vorlage hatte sich schliesslich eine kleine Flüssigkeitsmenge angesammelt, welche bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht siedete und einen angenehmen Geruch verbreitete. Der Siedepunkt wurde im Schleiermacherschen Apparat[1]) bestimmt; er lag bei 98°. Propionsäureaethylester siedet bei 99°.

Eine Analyse konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht ausgeführt werden.

Die Bildungen des Butans und des Propionsäureaethylester, aus Propionylperoxyd verlaufen nach den folgenden einfachen Gleichungen:

1) $$\begin{matrix} CH_3\,CH_2\,CO_2 \\ | \\ CH_3\,CH_2\,CO_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\text{-}CH_2 \\ | \\ CH_3\text{-}CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2$$ und

2) $$\begin{matrix} CH_3\,CH_2\,CO_2 \\ | \\ CH_3\,CH_2\,CO_2 \end{matrix} = CH_3\,CH_2\,COO\,CH_2\,CH_3 + CO_2$$

Die Formel des Peroxyds ist so geschrieben, dass über seine Konstitution nichts ausgesagt wird. Ueber seine Struktur, wie über diejenige des Wasserstoffsuperoxyds kann man verschiedener Meinung sein.

Die Herkunft des Methans ist noch nicht aufgeklärt.

Vermutlich würde die Untersuchung des zähflüssigen Rückstandes, der bei der Zersetzung des Peroxyds immer auftrat und der auch von Clover und Richmond erwähnt wird, Licht in das Dunkel bringen.

---

[1]) Ber. **24**. 944. (1891)

Es ist möglich, eine Hypothese über die Methanbildung aufzustellen etwa mit folgender Annahme: Das Methan entsteht durch Reduktion eines Teiles der Molekel, indem ein anderer Teil derselben zu Brenztraubensäure (α) oder Glycerinsäure (β) oxydiert wird.

α) $\begin{matrix} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO_2 \\ | \\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO_2 \end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_4 & CH_4 & CO_2 \\ CH_3 & - CO - & COOH \end{matrix}$

β) $\begin{matrix} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO_2 \\ | \\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO_2 \end{matrix} + 2\,H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_4 & CH_4 & CO_2 \\ CHOH_2 & - CHOH & - COOH \end{matrix}$

Die grosse Veränderlichkeit der Brenztraubensäure lässt es erklärlich erscheinen, dass der an ihrer Stelle erhaltene amorphe Stoff sich nicht charakterisieren liess.

Auf Grund der Gleichungen 1) und 2) und der obigen (α oder β) lässt sich berechnen, dass von dem angewandten Peroxyd 43.16 % zu Butan und CO_2 (17 Vol % C_4H_{10} + 36 Vol % CO_2) 33.73 % zu Methan, CO_2 und Brenztraubensäure? (26.6 Vol % CH_4 + 13.3 Vol % CO_2) und 23.10 % zu CO_2 und Propionsäureaethylester (9.1 Vol % CO_2 noch nicht untergebracht) abgebaut wurden.

Vergleicht man diese Zersetzungsreaktionen mit der Kolbeschen Elektrosynthese, so erkennt man sofort die auffallende Aehnlichkeit der beiden Vorgänge.

Aus Acetylperoxyd entsteht bei seiner Zersetzung Aethan, Methan und Kohlendioxyd. Die Elektrolyse des Kaliumacetats liefert Aethan und Kohlendioxyd.

Noch schöner ist das Beispiel des Propionylperoxyds, welches bei der Zersetzung Butan, Methan, Ester und Kohlendioxyd lieferte; bei der Elektrolyse der Propionate entstehen, ausser Methan, die gleichen Produkte und überdies noch Aethylen, dessen Bildung vorläufig nicht betrachtet werden soll.

Die einzige Abweichung bildet das Methan, welches bei der Elektrolyse der Acetate und Propionate nie auftritt. Die Ursache ist wohl in der Grösse der reagierenden Massen zu suchen. Die Peroxyde können bei der Elektrolyse, ihrer Unbeständigkeit wegen

nur in geringen Mengen auftreten, während ich mit relativ grossen Quantitäten arbeitete. Je grösser die in Reaktion befindlichen Massen sind, desto energischer verläuft der Vorgang und desto heftiger werden die Moleküle erschüttert und zersplittert.

A. M. Clover und A. C. Haughton [1]) haben ebenfalls einige Peroxyde zersetzt und folgende Produkte indentifiziert:

Das saure Succinperoxyd wurde in siedendes Xylol eingetragen. Neben viel Bernsteinsäureanhydrid hatte sich nach der Gleichung:

$$HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{—}O_2C\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH = HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH + 2\ CO_2$$

eine kleine Menge Adipinsäure gebildet.

Analog lieferte das saure Glutarperoxyd

$$HOOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}\ CO_2\text{—}O_2C\ \text{-}(CH_2)_3\text{-}COOH = HOOC\text{-}(CH_2)_6\text{-}COOH + 2\ CO_2$$

Korksäure.

Wird nach den gleichen Autoren eine Lösung von Succinmonopersäure mit Glutarsäureanhydrid versetzt, so bildet sich nach der Gleichung:

$$HOOC\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO_3H + O\begin{matrix}\diagup\ CO\text{-}CH_2\ \diagdown\\ \diagdown\ CO\text{-}CH_2\ \diagup\end{matrix}CH_2 = HOOC\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO_2\text{—}O_2C\text{-}(CH_2)_3\text{-}COOH$$

saures Succinglutarperoxyd. Dieses liefert bei der Zersetzung unter CO_2 - Abspaltung:

$$HOOC\text{-}(CH_2)_2\text{-}\ CO_2\text{-}O_2C\ \text{-}(CH_2)_3\text{-}COOH = HOOC\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH + 2\ CO_2$$

Pimelinsäure.

Diese Reaktionen stellen nichts anderes, als die schönsten Brown-Walkerschen [2]) Synthesen vor! Zur Erklärung der letzteren hätten wir also anzunehmen, dass beispielsweise der saure Bernsteinsäureester an der Anode zunächst zu einem Esterperoxyd oxydiert wird, das dann seinerseits, wie das Peroxyd einer einbasischen Säure, zerfällt.

$$\begin{matrix}ROOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH & ROOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2 & ROOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2 & CO_2\\ ROOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH & \rightarrow ROOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2 & \rightarrow ROOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2 & + CO_2\end{matrix}$$

[1]) Am. Chem. Journ. **32**. 43; Centralbl. 1904 II. 764.
[2]) Lieb. Ann. **261**. 107 (1891) und **274**. 41 (1893)

C. Untersuchungen mit Persäuren.

Gegen die Peroxydtheorie wurde stets geltend gemacht, dass mit ihr die elektrochemische Alkoholbildung nach Hofer-Moest nicht erklärt werden könne. Dieser Einwand würde entkräftet, wenn es gelänge, aus den Zersetzungsprodukten einer Persäure Alkohol oder ein Produkt zu isolieren, das mit einem solchen in naher Beziehung steht. Ich wählte zu den Versuchen, welche in dieser Richtung unternommen wurden die

Propionpersäure.

Die Propionpersäure stellte ich nach J. d'Ans u. W. Frey[1]) her und das dazu erforderliche 100 %ige Wasserstoffsuperoxyd nach der Vorschrift von Ahrle[2]). Die rohe Säure wurde im Vacuum destilliert. Der Gehalt wurde jodometrisch bestimmt, nachdem zuerst das noch vorhandene Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat entfernt war (d'Ans und W. Frey).

Die Zersetzung gelangte in der bereits Seite 45 erwähnten Stahlbombe zur Ausführung. Nachdem die Persäure in einem kleinen Reagenzglas in die Bombe eingeführt war, wurde die letztere im Ölbad auf ca. 110° erwärmt. Die Gase wurden aus der heissen Bombe langsam durch eine sehr kleine Waschflasche geleitet, welche etwa 1 ccm Wasser zur Absorption des erwarteten Aethylalkohols enthielt. Das aus dem Waschfläschen entweichende Gas wurde über Quecksilber aufgefangen.

Das Waschwasser gab eine deutliche Jodoformreaktion, womit die Bildung von Alkohol erwiesen zu sein scheint. Es muss jedoch betont werden, dass nur die Jodoformreaktion auf Alkohol positiv ausfiel, währed z. B. die Xanthogenatreaktion versagte.

Fuchsinschweflige Säure färbte sich mit dem Waschwasser nach einiger Zeit schwach rotviolett. Die Färbung verschwand auf Zusatz von Salzsäure. Der in Spuren vorhandene Aldehyd war also sicher kein Formaldehyd, sondern sehr wahrscheinlich Acetaldehyd. Seine Gegenwart macht den Nachweis des Alkohols durch die Jodoformprobe unsicher.

---

[1]) Ber. **45**. 1845 (1912)

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**. 140.

Das Gas zeigte eine, mit der Konzentration der Persäure stark schwankende Zusammensetzung. Der Hauptbestandteil war Kohlendioxyd; ausserdem traten Aethan und etwas Methan auf.

Während die Zersetzung niedrigprozentiger Persäure (Gehalt an freier Propionsäure) ohne hörbare Explosion verlief, und Alkohol, aber kein Aethylen lieferte, trat bei der Explosion hochprozentiger Persäure Aethylen und nur geringe, kaum nachweisbare Mengen Alkohol auf. Folgende Zahlen illustrieren diese Befunde:

1. verdünnte Persäure:
(keine hörbare Explosion)

Gas		
Kohlendioxyd	89.3 %	Aethylen nicht vorhanden.
Kohlenwasserstoffe + Luft	10.7 „	Starke Jodoformreaktion.
	100.0 %	

2. Konzentrierte Persäure (Zersetzung unter Explosion):

Gas	
Kohlendioxyd	58.6 %
Aethylen	7.5 „
Aethan	21.2 „
Methan	11.0 „
Luft	1.3 „
	99.6 %

Die Jodoformreaktion war schwach; aber erkennbar.

Das Aethylen wurde in einer Gaspipette mit Bromwasser absorbiert. Da keine Oeltröpfchen zu erkennen waren, setzte ich eine Messerspitze voll roten Phosphors zur Entfernung des Broms hinzu. Der Bromwasserstoff wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert, worauf das Aethylenbromid an seinem charakteristischen Geruch erkannt werden konnte. Bei einem späteren Versuch wurde die Bildung der schweren Oeltröpfchen während der Absorption in der Pipette beobachtet.

Die Gase und der Rückstand in der Bombe, welcher nicht untersucht wurde, rochen nach einem Ester, vermutlich Propionsäureaethylester.

Es verläuft also wahrscheinlich primär eine Reaktion nach folgender Gleichung:

$$CH_3\ CH_2\ CO_3\ H = CH_3\ CH_2\ OH + CO_2$$

Sekundär wird bei der hohen Temperatur einer heftigen Explosion noch Wasser abgespalten unter Bildung von Aethylen:

$$CH_3 - CH_2 - OH = CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Neben diesen Vorgängen verlaufen noch andere, vielleicht thermischer Natur, die aber noch nicht aufgeklärt sind, und die zur Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe und vermutlich gleichzeitig zur Bildung von Aldehyden und Ketonen führen.

Clover und Houghton[1]) vermischten Succinmonopersäure mit Kieselguhr und erhitzten im Oelbad. Es wurde etwas mehr als 1 Mol CO_2 abgespalten. Bei der Destillation des Rückstandes ging zuerst Wasser und dann Acrylsäure über. Die Autoren vermuteten, dass sich intermediär β-Oxypropionsäure gebildet hatte:

$$HOO\ CH_2\ CH_2\ CO_3\ H = HOO\ CH_2\ CH_2 - OH + CO_2$$

$$HOO\ CH_2 - CH_2 - OH = HOOC\ CH = CH_2 + H_2O$$

Die Zersetzungen der Propionpersäure und der Succinmonopersäure beweisen, dass die Hofer-Moestsche Reaktion ebenfalls nach der Superoxydtheorie erklärt werden kann.

Bei der Elektrolyse der Propionate kann die Butan- und Ester Bildung der Zersetzung von primär entstandenem Propionperoxyd und die Alkohol- und Aethylen-Bildung der Zersetzung primär erzeugter Propionpersäure zugeschrieben werden.

Wie hat man sich nun aber die Entstehung dieser primären Produkte bei der Elektrolyse zu denken?

Man kann mit Foerster und Piguet[2]) annehmen, dass sich an der Anode eine dünne Schicht freier Säure ansammelt, welche durch den atomaren Sauerstoff oxydiert wird zu

$$CH_3\ CH_2\ COOH + O = CH_3\ CH_2\ CO_3\ H$$

oder

$$2\ CH_3\ CH_2\ COOH + O = \begin{matrix} CH_2\ CH_4\ CO_2 \\ | \\ CH_3\ CH_2\ CO_2 \end{matrix} + H_2O$$

[1]) Am. Chem. Journ. 32. 43 und Chem. Centralbl. 1904 II 764.
[2]) Zeitsch. f. Elektrochem. 10. 729 (1904)

Nur könnte die Persäure auch sekundär durch Hydrolyse aus dem Peroxyd entstehen:

$$\begin{matrix} CH_3\ CH_2\ CO_2 \\ | \\ CH_3\ CH_2\ CO_2 \end{matrix} + H_2O = CH_3\ CH_2\ CO_3H + CH_3\ CH_2\ COOH$$

Da nach Clover und Richmond[1]) die Hydrolyse der Persäure in Säure und Wasserstoffsuperoxyd nicht umkehrbar ist und Fichter[2]) und seine Schüler gezeigt haben, dass die Wirkungsweise des (30 %igen) Wasserstoffsuperoxyds analog ist derjenigen des anodischen Sauerstoffs, könnte man schliessen, dass aus einer freien Säure an der Anode niemals direkt eine Persäure entsteht.

Rein chemisch lassen sich die Acidylperoxyde nur aus den Säureanhydriden herstellen.

Fichter, Steiger und Stanish[3]) machten die Beobachtung, dass an der Anode, thermische Effekte auftreten können, die ihrerseits die Anhydrisation des Ammoniumcarbonats zu Harnstoff herbeiführen. Ferner hat W. Löb[4]) bei der Elektrolyse alkoholischer Lösungen von Carbonsäuren Anhydride erhalten. Gestützt auf diese Tatsachen kann man nun annehmen, dass die Oxydation zum Peroxyd über die Anhydridbildung erfolgt:

$$\begin{matrix} CH_3\ CH_2 — COOH \\ \\ CH_3\ CH_2 — COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\ CH_2 — CO \\ \diagdown\!O\!\diagup \\ CH_3\ CH_2 — CO \end{matrix} + H_2O;$$

$$\begin{matrix} CH_3\ CH_2\ CO \\ \diagdown\!O\!\diagup \\ CH_3\ CH_2\ CO \end{matrix} + O \qquad \begin{matrix} CH_3\ CH_2\ CO_2 \\ | \\ CH_3\ CH_2\ CO_2 \end{matrix}$$

---

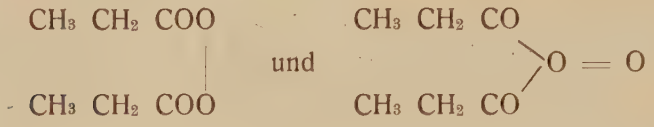
[1]) Am. chem. Journ. **29**. 179 (1903) und Central-Blatt 1903 I 958.

[2]) Fichter und Stocker Ber. **47**. 2003 (1914), Fichter und Lichtenhahn Ber. **48**. 1950 (1915)

[3]) Naturforschende Gesellschaft Basel, Verhandlungen Bd. **28**. 2ter Teil, S. 66 (1917)

[4]) Zeitsch. f. Elektrochem. **3**. 43 (1896)

Für diesen Fall wäre von den beiden folgenden Strucktur-formeln des Peroxyds der zweiten der Vorzug zu geben:



Elektrolysiert man nach Hofer-Moest bei Gegenwart von Alkali-Karbonat-Sulfat- und -Perchlorat, so muss angenommen werden, dass das Peroxyd hydrolysiert wird zur Persäure:

Die grossen Uebergangswiderstände an der Anode, bedingt durch die Gegenwart schlecht leitender Stoffe, wie Säureanhydride, Peroxyde, Persäuren und freie Säuren organischer Natur, vermag der elektrische Strom nur unter Wärmeentwicklung zu überwinden. Die gegen Temperaturerhöhung unbeständigen Peroxyde und Persäuren zerfallen infolgedessen in CO_2 und synthetische Produkte.

VI. Zusammenfassung und Schluss.

Die „Superoxydtheorie“ der Kolbeschen Reaktion lässt sich auf Grund aller bisherigen Erfahrungen so zusammenfassen:

1. Bei der Elektrolyse der Salze organischer Säuren werden an der Anode nicht die Anionen der Säure frei[1]), sondern neben Sauerstoff die Säuren selbst, die aber, soweit sie dazu befähigt sind, der Anhydridbildung anheimfallen. Denn an einer arbeitenden Anode kommt die Oxydationswärme[2]) lokal zur Geltung; sie übt darum in ihrer Oberfläche eine wasserabspaltende Wirkung aus, wenn sie auch von einem wässerigen Elektrolyten umgeben ist.

2. Die Anhydride werden durch den anodischen Sauerstoff oxydiert zu den Säureperoxyden, denen vermutlich eine unsymmetrische Struktur zukommt:

$$\begin{matrix} R\,CO \\ R\,CO \end{matrix}\!\!>\!O + O = \begin{matrix} R\,CO \\ R\,CO \end{matrix}\!\!>\!O = O$$

3. Je nach der Beständigkeit der Kohlenwasserstoffreste lassen sich zwei Klassen von Säuren aufstellen:

I. Der Kohlenwasserstoffrest ist gegen Oxydation *beständig*. Die Anode gelangt auf das Potential, das zur Bildung der Peroxyde nötig ist und bleibt dauernd auf demselben. Die Zerstörung durch Oxydation der Säure bleibt in mässigen Grenzen. Dieser Fall ist verwirklicht in der Essigsäurereihe.

II. Der Kohlenwasserstoffrest ist gegen Oxydation nicht genügend widerstandsfähig; er liefert Abbauprodukte, die noch leichter oxydierbar sind und dadurch das Anodenpotential herunterdrücken. Der Hauptanteil der Stromarbeit entfällt dann mehr und

---

[1]) Die anorganischen Sauerstoffsäuren haben alle dieselbe Zersetzungsspannung.

[2]) Jahn, Wied. Ann. (NF) **37**. 408 (1889).

mehr auf die zerstörende Oxydation des Kohlenwasserstoffrestes und die Kolbesche Elektrosynthese kann, wenn überhaupt, nur in den Anfangsstadien der Elektrolyse eintreten.

Dieser Fall ist beispielsweise durch die Sulfoessigsäure, durch die Benzoësäure, durch die fetten Alkohol- oder Keton-Säuren etc. repräsentiert. Das Verhalten der Sulfondiessigsäure kann durch diese Auffassung ebenfalls erklärt werden, oder durch eine unten folgende.

4. Die Säuren, welche infolge der Beständigkeit des Kohlenwasserstoffrestes imstande sind, vorübergehend Acidylperoxyde zu bilden, lassen sich wieder in zwei Klassen einteilen, je nach der Beständigkeit der Peroxyde gegen Hydrolyse:

I. Das Peroxyd ist schwer hydrolysierbar; es zerfällt in normaler Reaktion in Kohlendioxyd und einen Kohlenwasserstoff, der aus dem Kohlenwasserstoffrest der ursprünglichen Säure durch Verdoppelung hervorgeht:

$$\begin{matrix} R\,CO \\ R\,CO \end{matrix}\!\!>\!O = O \longrightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} + 2\,CO_2$$

Der Fall ist verwirklicht bei der Essigsäure und bei den Brown-Walkerschen Synthesen.

II. Das Peroxyd ist leicht hydrolysierbar und zerfällt unter Wasseraufnahme in eine Molekel Persäure und eine Molekel Säure:

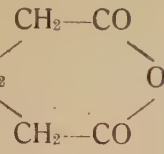
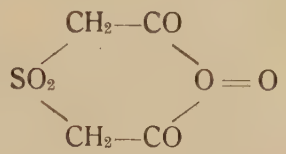
$$\begin{matrix} R\,CO \\ R\,CO \end{matrix}\!\!>\!O = O + H_2\,O \rightarrow R\,C\,O_3\,H + R\,C\,O_2\,H$$

Die Hydrolyse tritt rascher ein als der Zerfall des Peroxyds nach 4. I, dann erhält man nur die Produkte der Zersetzung der Persäure, welche aus CO_2 und dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol bestehen:

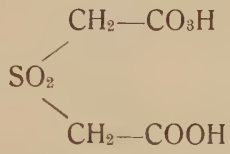
$$R\,C\,O_3\,H \longrightarrow R\,O\,H + CO_2$$

Der Fall ist realisiert in der Hofer-Moestschen Reaktion, welche zur Begünstigung der Hydrolyse des Peroxyds in alkalischer Lösung oder unter Zusatz von Salzen anorganischer Sauerstoffsäuren verläuft.

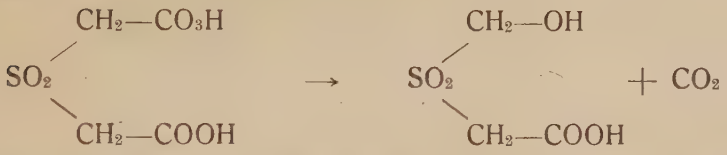
5. Bei der Sulfondiessigsäure (wie auch bei der Sulfoessigsäure) kann das Verhalten an der Anode auch nach 4. II gedeutet werden. Es ist durchaus plausibel, dass das

Anhydrid  u. das Peroxyd 

leicht hydrolysierbar sind und, dass darum in kürzester Frist die halbseitige Persäure

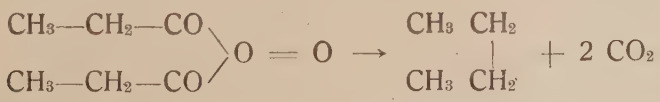


entsteht, die ihrerseits nach



zerfällt. So würde das Ueberwiegen von CO_2 und die anfängliche Steigerung der Alkalinität bei der Elektrolyse erklärt. Aber das Produkt enthält den Keim der Zerstörung mit dem alkoholischen Hydroxyl in sich und wird rasch angegriffen, sobald es in genügender Konzentration vorliegt.

6. Bei der Propionsäure greifen die Fälle 4. I und II übereinander. Bekanntlich erhält man bei der Elektrolyse von Alkalipropionat viel mehr Aethylen, als Butan. Nur durch ansäuren der Lösung mit freier Propionsäure gelang es Zimmermann [1]) die Hydrolyse des Peroxyds so weit zurückzudrängen, dass die Butanbildung überwog. Hier ist also das rein chemische Verfahren im Vorteil, denn die thermische Zersetzung des Propionylperoxyds lieferte kein Aethylen, sondern Butan, nach



[1]) Beiträge zur Elektrolyse fettsaurer Salze, S. 11; Diss. Giessen 1899.

Dafür aber tritt bei allen thermischen Peroxydzersetzungen ein anderer Nachteil auf: Die hohe Temperatur, die sich bei dieser exothermischen Reaktion einstellt, sobald irgend grössere Mengen in Zersetzung begriffen sind, veranlasst eine Zersplitterung der Kohlenwasserstoffreste unter Bildung von Methan. Der dazu nötige Wasserstoff wird einem andern Teil der Molekel entnommen, wodurch Oxydationsprodukte, vielleicht Aldehyde und Ketone resp. Ketonsäuren entstehen.

7. Die Propionpersäure zersetzt sich, je nach der Heftigkeit der Reaktion nach zwei parallelen Richtungen unter Bildung von Alkohol oder von Aethylen

$$CH_3\ CH_2\ CO_3\ H \begin{cases} \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH + CO_2 \\ \longrightarrow CH_2 = CH_2 + CO_2 + H_2\ O \end{cases}$$

8. Es bleibt noch die Frage zu beantworten, warum zu derartigen Elektrosynthesen nur die Salze, nicht aber die freien Säuren befähigt sind. Der Grund liegt offenbar darin, dass die Säuren viel zu schlecht leiten, so dass durch den Widerstand der Lösung eine erhebliche Erwärmung des Elektrolyten eintritt, die selbstverständlich die Bildung von Peroxyden und Persäuren nicht aufkommen lässt. Die saure Reaktion an sich schadet der Kolbeschen Elektrosynthese nichts, man stellt sie im Gegenteil von Anfang an absichtlich her[1]) und in der Umgebung der Anode wird der Säuregrad im Verlauf der Elektrolyse immer mehr steigen.

[1]) K. Elbs, Elektrolytische Darstellung chem. Präp. (W. Knapp. Halle a/S) 1911 S. 65.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung . . . . . 7—8
II. Historischer Teil . . . . . 9—20
III. Elektrolyse der Sulfondiessigsäure . . . . . 21—39
A. Herstellung des Kalium- und Ammoniumsulfondiacetat . . . 23
B. Elektrolyse des Kaliumsulfondiacetats 25
1. Apparatur 25
2. Versuche ohne Diaphragma 26
3. Versuche mit Diaphragma 29
4. Messung der Stromausbeute 31
C. Elektrolyse des Ammoniumsulfondiacetats 36
IV. Theoretisches . . . . . 40—44
V. Zersetzungsprodukte von Peroxyden und Persäuren . . . . . 45—56
A. Acetylperoxyd 45
B. Propionylperoxyd 46
C. Untersuchungen mit Persäuren 52
VI. Zusammenfassung und Schluss . . . . . 57—60

Vita.

Ich, Eduard Krummenacher von Basel, wurde am 18. August 1892 geboren, als Sohn des Eduard Krummenacher von Basel und dessen Gattin Marie geb. Wehrly.

In Basel besuchte ich die Primar- und Sekundarschule und bestand im Herbst 1911 die Maturität an der Obern Realschule.

Vom Wintersemester 1911—12 ab studierte ich Chemie an der Universität Basel. Seit Januar 1916 bin ich als Unterrichtsassistent an der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt angestellt und widmete mich seitdem der Ausarbeitung meiner Dissertation.

Meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Fr. Fichter, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, möchte ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: *A. Bernoulli, G. v. Bunge, Fr. Fichter, A. Fischer, R. Fueter, A. Hagenbach, K. Joël, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon* und *H. Zickendraht.*

Allen sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.